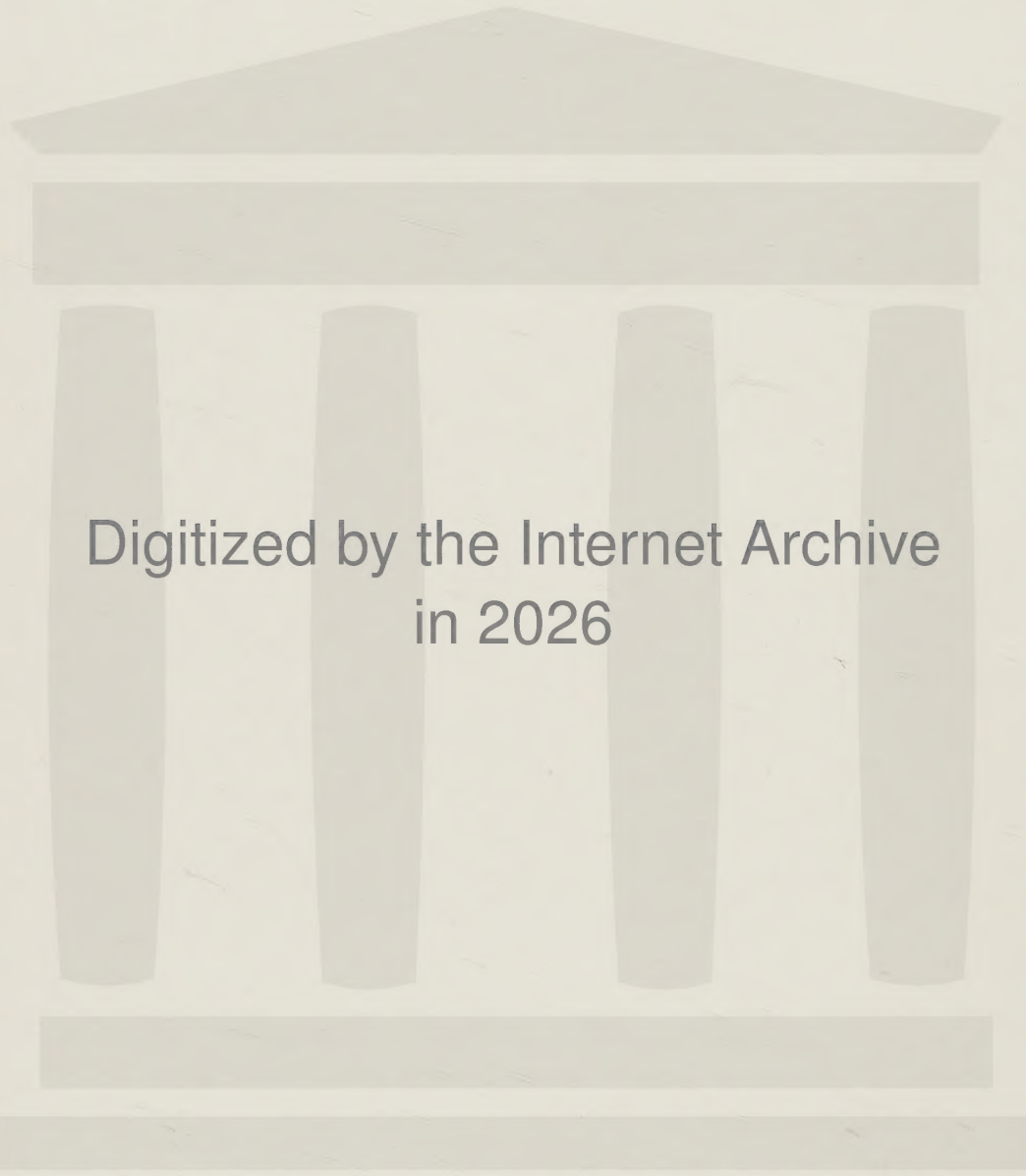


R. Litzig

Frankfurt ^a/Main 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0016

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Roland Sittig
aus Hamburg

Frankfurt am Main
März 1970

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main.

Dekan : Professor Dr. G. Schneider

Erster Berichterstatter : Professor Dr. W. Gebhardt,

Zweiter Berichterstatter : Professor Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung : 28. April 1970



Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Experimentelles</u>	
2.1	Die Kristalle	3
2.2	Der Kryostat	4
2.3	Die Meßanordnung	4
3.	<u>Meßergebnisse</u>	
3.1	Die Normierung	6
3.2	Cu^+ -Ionen in KCl-Einkristallen	7
3.3	Ag^+ -Ionen in RbBr-Einkristallen	11
3.4	Cu^+ -Ionen in NaCl-Einkristallen	12
3.5	Die Meßgenauigkeit	18
4.	<u>Theoretische Betrachtungen</u>	
4.1	Vorbemerkung	19
4.2	Einführung und Begründung des Modells	19
4.2.1	Eine Störstelle im unendlich ausgedehnten Kristall	19
4.2.2	Das Quasimolekül	21
4.2.3	Der Hamiltonoperator	25
4.3	Absorptionstheorie	27
4.4	Der Einfluß der Störung	32
4.5	Der Off-Center Effekt	36
4.6	Die elektronische Struktur	50
5.	<u>Diskussion der Meßergebnisse</u>	
5.1	Das Zentrum $\text{KCl}:\text{Cu}^+$	55
5.1.1	Allgemeine Aussagen	55
5.1.2	Die Umbesetzung	55
5.1.3	Die elektronische Struktur	64
5.1.4	Weitere Messungen	64
5.2	Das Zentrum $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$	65
5.2.1	Aussagen über das Potential	65
5.2.2	Die elektronische Struktur	70
5.3	Das Zentrum $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$	71
5.3.1	Die Temperaturabhängigkeiten	71
5.3.2	Die Bandenform	73
5.3.3	Die $\Delta K(E)$ -Kurven	74
5.3.4	Die elektronische Struktur	78
6.	<u>Zusammenfassung</u>	79
	Literaturverzeichnis	80

1. Einleitung

Bei den ersten Untersuchungen der Ultraviolettabsorption von Störstellen in Alkalihalogenidkristallen hatte man sich damit begnügt, die Banden bestimmten Störstellen zuzuschreiben. In den fünfziger Jahren begann man darüber hinaus, diese Messungen im Rahmen einer "Atomspektroskopie im Kristallfeld" zu analysieren ¹⁾. In einfachen Modellen wurden Termenergien und Bandenintensitäten berechnet und mit den Messungen verglichen ^{2,3)}. Die Übereinstimmung war nur in einigen Fällen zufriedenstellend. Außerdem zeigte sich, daß beispielsweise für Ag^+ -Ionen in KCl und RbBr die Absorptionskurven völlig verschiedene Formen aufweisen und die Oszillatorenstärken nicht in derselben Weise von der Temperatur abhängen ⁴⁾. Unterschiedliche Eigenschaften der Ultraviolettabsorption eines Störions in verschiedenen Wirtskristallen wurden auch für Cu^+ in NaCl und KCl gefunden ⁵⁾. Dieses komplizierte Verhalten konnte durch eine einfache Kristallfeldtheorie natürlich nicht mehr erklärt werden. In den letzten zehn Jahren wurden daher intensive Untersuchungen an Störstellen durchgeführt, deren Erfolge die "Zentrenphysik" weit über den Rahmen einer "Atomspektroskopie" hinaushoben. Als besonders interessant haben sich dabei das "off-center" Verhalten, der Jahn-Teller Effekt, elektronische wie vibronische Relaxationsprozesse und die Wechselwirkung zwischen lokalisierten und nichtlokalisierten Zuständen erwiesen.

Um Aufschluß über solche Eigenschaften zu erhalten, werden in der vorliegenden Arbeit Cu^+ -Ionen in NaCl- und KCl-Ein-

kristallen und Ag^+ -Ionen in RbBr untersucht. Dazu haben wir bei verschiedenen Temperaturen die Änderungen der Absorption im Ultravioletten bei Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen.

Wie in der Diskussion gezeigt wird ermöglichen die Meßergebnisse eine Zuordnung der Absorptionsbanden. Weiter geben sie Auskunft über den Potentialverlauf in der Gitterzelle sowie über das vibronische Verhalten der Störionen. Insbesondere kann erstmals einheitlich für mehrere Zentren der "Off-Center Effekt" beschrieben werden. Damit wird für alle untersuchten Kristalle die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärken erklärt. Auch die unterschiedlichen Formen der Absorptionskurven und die Asymmetrie der D-Bande von $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ können in diesem Zusammenhang gedeutet werden. Ferner ergeben die Messungen, daß durch das elektrische Feld vor allem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ions in der Gitterzelle verändert wird. Der quadratische Starkeffekt ist dagegen zu vernachlässigen.

Im Folgenden beschreiben wir zunächst die Meßanordnung und die experimentellen Ergebnisse. In den anschließenden theoretischen Betrachtungen wird ein Modell zur rechnerischen Behandlung der Zentren eingeführt und der Zusammenhang zwischen den Modellparametern und den Meßgrößen hergeleitet. Im letzten Kapitel werden schließlich die Messungen an Hand dieser Formeln analysiert und diskutiert.

2. Experimentelles

2.1 Kristalle

Die Einkristalle werden nach dem Kyropoulos-Verfahren unter Argonatmosphäre aus der Schmelze gezogen. Den reinen Alkali-halogenidschmelzen (ultrareine ELH-Qualität der Firma Merck) werden zwischen 0,05 und 1 Mol-% der entsprechenden Kupfer- oder Silberhalogenide zugegeben. Vor dem Ziehen läßt man Chlorwasserstoffgas durch die Alkalihalogenidschmelzen strömen. Dadurch kann die OH^- -Konzentration um einen Faktor 10 - 20 herabgesetzt werden.

Die Konzentration der zugesetzten Schwermetallionen wird aus den Absorptionsmessungen mit Hilfe der von Fußgänger angegebenen Werte ⁴⁾ bestimmt. Alle Meßkristalle haben eine Größe von rund $14 \times 0,8 \times 4 \text{ mm}^3$. Das Meßlicht geht durch die $14 \times 0,8$ Oberflächen, das elektrische Feld steht senkrecht auf den 14×4 Oberflächen. Je nach Orientierung des Feldes werden die Proben aus dem Kristall gespalten oder gesägt und auf feinem Schmirgelpapier geschliffen. Als optische Flächen werden nach Möglichkeit Spaltflächen gewählt. Für die $\langle 111 \rangle$ -Orientierung des Feldes werden die optischen Flächen mit Microcrit 3000 in Methanol poliert, bis sie eine gute Durchlässigkeit zeigen.

Vor dem Einbau in den Kryostaten werden alle Kristalle einige Minuten lang bei Temperaturen dicht unterhalb ihres Schmelzpunktes getempert und anschließend zwischen Kupferplatten auf Zimmertemperatur abgeschreckt.

2.2 Kryostat

Der verwendete Kryostat entspricht im Wesentlichen der üblichen Bauweise. Jedoch befindet sich zwischen dem Kristallhalter und dem Innentank ein evakuierbares Rohr aus dünnwandigem V2A-Stahl, so daß die Wärmeankopplung variierbar ist. Mit Hilfe von Heizwicklungen am Kristallhalter kann so jede Temperatur zwischen 10° K und 300° K beliebig eingestellt werden. Außerdem ist es möglich, drei Kristalle gleichzeitig einzubauen und sie durch Drehung des Innenteils des kalten Kryostaten nacheinander in den Strahlengang zu bringen. Alle Elektroden haben getrennte Spannungszuführungen. Die Elektroden bestehen aus Kupferstücken, die von Teflon- oder Styroporteilen gegen den Kristall gedrückt werden. Beim Einbau wird sorgfältig darauf geachtet, daß der Kristall an beiden Elektroden dicht anliegt. Die Temperatur wird im Kristallhalter mit einem Kohlewiderstand (500 Allan Bradley) gemessen.

2.3 Meßanordnung

In Fig.(1) ist die Meßanordnung in einem Blockschaltbild wiedergegeben. Es wird ein Zeiss Monochromator M4 QIII benutzt. Als Polarisator dient ein Glan-Thomson Prisma oder eine Polarisationschicht (Polacoat PL 40). Lichtdetektor ist ein im UV empfindlicher Photomultiplier mit niedrigem Dunkelstrom (EMI QB 9558). Eine Regelung stellt die Hochspannung am Multiplier stets so ein, daß ein konstanter Gleichstrom i auf die Anode trifft. Der Wechselstromanteil Δi wird phasenempfindlich verstärkt und registriert.

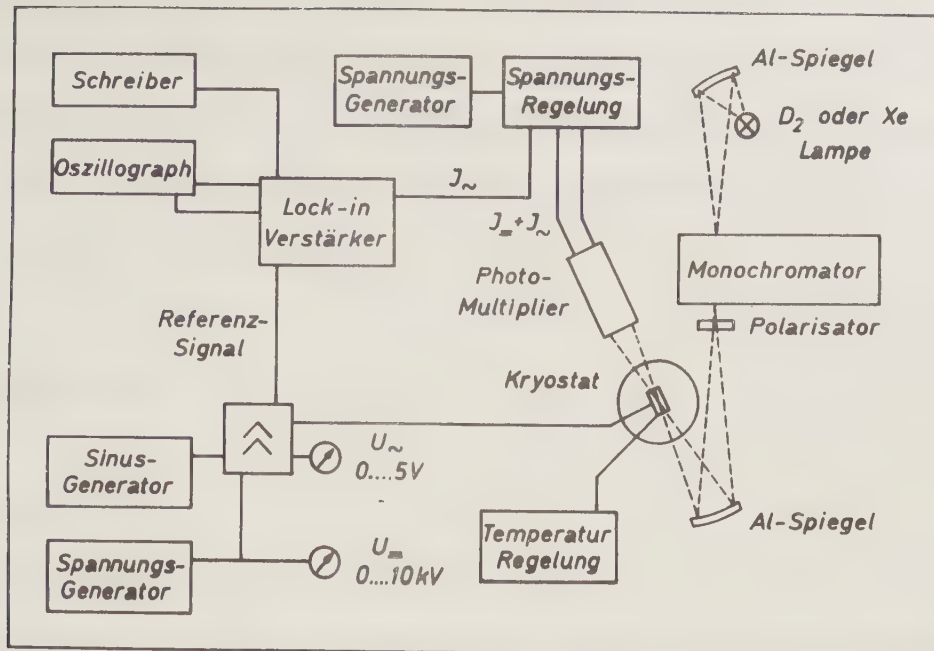


Fig. (1) Blockschaltbild der Meßanordnung

Ein X-Y Oszillograph dient zur Überprüfung der Phase von Meßsignal und angelegtem Wechselfeld. Mit einem Motor wird die Wellenlänge am Monochromator langsam gegen die Integrationszeit des phasenempfindlichen Verstärkers durchgeföhren. Der Wechselstromanteil Δi kann so kontinuierlich in Abhängigkeit von der Photonenenergie E mit einem Schreiber registriert werden. Δi ist direkt proportional zur Änderung der Absorptionskonstanten ΔK .

$$\Delta K(E) = -\Delta i(E) \frac{\lg e}{d \cdot i} \quad (2.1)$$

Dabei ist d die Kristalldicke und i der konstant gehaltene Gleichstromanteil. Mit dem Faktor $\lg e$ muß multipliziert werden, da nach Definition angegeben wird :

$$K(E) = \frac{1}{d} \lg \frac{i_0}{I} \quad (2.2)$$

Die bei dieser Anordnung möglichen Meßverfahren sind in 6) ausführlich beschrieben. Bei den vorliegenden Messungen ist stets das Gleichfeld größer als die Amplitude des Wechselfeldes, und der phasenempfindliche Verstärker ist auf die Grundfrequenz eingestellt.

3. Meßergebnisse

3.1 Normierung

Zur Überprüfung der Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der Feldstärke wird bei konstanter Amplitude des Wechselfeldes $F_{\sim}$ das Gleichfeld $F_{=}$ variiert. Dazu wird $F_{\sim}$ so klein gewählt, daß stets $F_{=} > F_{\sim}$ erfüllt ist. Bei allen Messungen ändert sich dabei ΔK linear mit $F_{=}$. Das bedeutet, daß K quadratisch von der Stärke des angelegten Feldes abhängt, da durch das Meßverfahren gerade die Ableitung der Absorption nach der Feldstärke angezeigt wird. Abweichungen von diesem Zusammenhang bei verschiedenen Photonenenergien sind stets kleiner als 4%. Daher können alle Meßkurven auf die "Normfeldstärken"

$$F_{=} = 60 \frac{\text{kV}}{\text{cm}} \quad \text{und} \quad F_{\sim} = 50 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$$

bezogen werden. Diese Werte entsprechen etwa den Stärken der tatsächlich angelegten Felder.

Zur weiteren Normierung kann $\Delta K(E)$ entweder auf $K(E)$ oder auf eine feste Zentrenzahl N bezogen werden.

Für die Systeme KCl:Cu^+ und RbBr:Ag^+ wird hier die erste Möglichkeit gewählt. In den Fig. (3,7,8) ist $K(E)/K_A$

dargestellt. Dabei ist K_A die Absorptionskonstante im Maximum der A-Bande bei der jeweiligen Meßtemperatur. Gegenüber einer Darstellung von $\Delta K(E)/K(E)$ vermeidet man so Verfälschungen durch Untergrundabsorptionen in Bereichen kleiner Werte von $K(E)$.

Für $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$, Fig.(10 - 15), wird die Absorptionsänderung dagegen auf eine feste Zentrenzahl bezogen. Diese Zahl ist proportional zur Absorption des Kristalles bei einer bestimmten Temperatur und fester Photonenenergie. Als "Normbedingungen" werden $d \cdot K = 1$, $T = 78^\circ \text{ K}$ und $E = 4,836 \text{ eV}$ gewählt.

3.2 Cu^+ -Ionen in KCl-Einkristallen

Die Absorptionsbanden dieses Zentrums sind in Fig.(2) dargestellt. Bei tiefen Temperaturen findet man vier deutlich getrennte Maxima (A,B,C,D), zwischen denen offenbar aber noch weitere Banden verborgen sind; beispielsweise zwischen B und C und in der niederenergetischen Flanke von A. Es fällt auf, daß mit zunehmender Temperatur zwar die Halbwertsbreiten wachsen, die Oszillatorenstärken aber konstant bleiben.

Die bei Temperaturen zwischen 70° K und 200° K gemessenen Absorptionsänderungen $\Delta K(E)$ sind alle proportional zueinander. Es werden daher nur zwei Meßkurven für die Feldrichtung $\langle 110 \rangle$ wiedergegeben, Fig.(3). Wie gezeigt ist, ergibt sich für diese Richtung $\Delta K_{||}(\underline{P}\langle 110 \rangle)/\Delta K_{\perp}(\underline{P}\langle 1\bar{1}0 \rangle) = -1$. Für die Feldrichtung $\langle 111 \rangle$ erhält man $\Delta K_{||}(\underline{P}\langle 111 \rangle)/\Delta K_{\perp}(\underline{P}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle) = -2$, während für die $\langle 100 \rangle$ -Richtung überhaupt kein Effekt nachweisbar ist.

Bei der Darstellung der Temperaturabhängigkeit der relativen Absorptionsänderungen können wir uns auf eine bestimmte Wellenlänge beschränken. In Fig.(4) sind die Meßpunkte für das Maximum der A-Bande wiedergegeben.

Fig. (2)

Die UV-Absorption von $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ bei verschiedenen Temperaturen ; nach Fußgänger 4) .

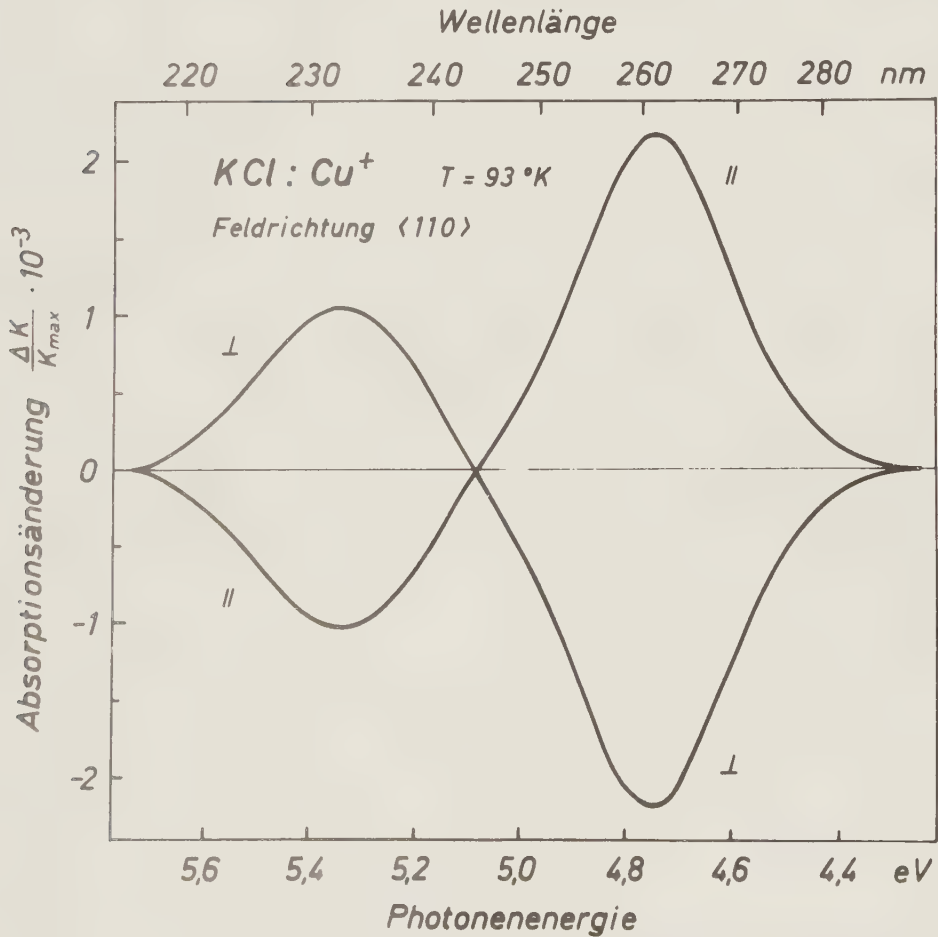
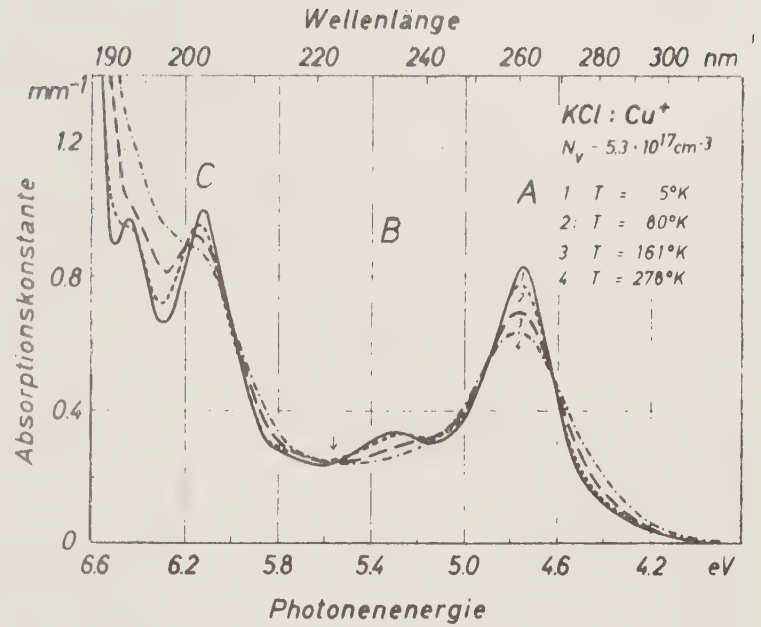


Fig.(3) Die Absorptionsänderungen von $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ bezogen auf die Absorption im Maximum der A-Bande und die Feldstärken $F_{\perp} = 60 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ und $F_{\parallel} = 50 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$.

Außerdem wurde bei diesen Messungen eine Phasenverschiebung der Absorptionsänderungen gegen das elektrische Feld gefunden, die in Fig.(5) über der Temperatur aufgetragen ist. Aus beiden Bildern geht hervor, daß die Effekte von der Feldfrequenz abhängen. Die durchgezogenen Kurven in beiden Abbildungen werden in der Diskussion hergeleitet. Sie sind mit zwei Parametern an die Meßpunkte angepaßt.

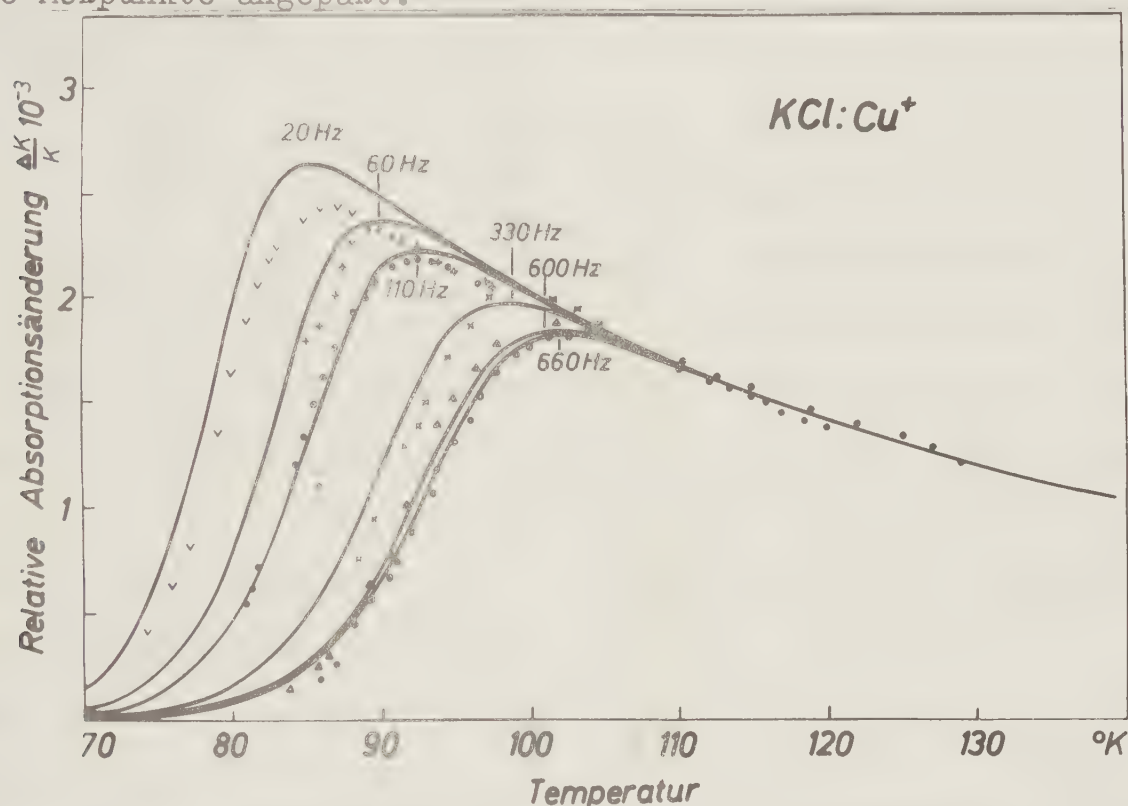


Fig.(4) Die relative Absorptionsänderung im Maximum der A-Bande für verschiedene Frequenzen des Wechselfeldes

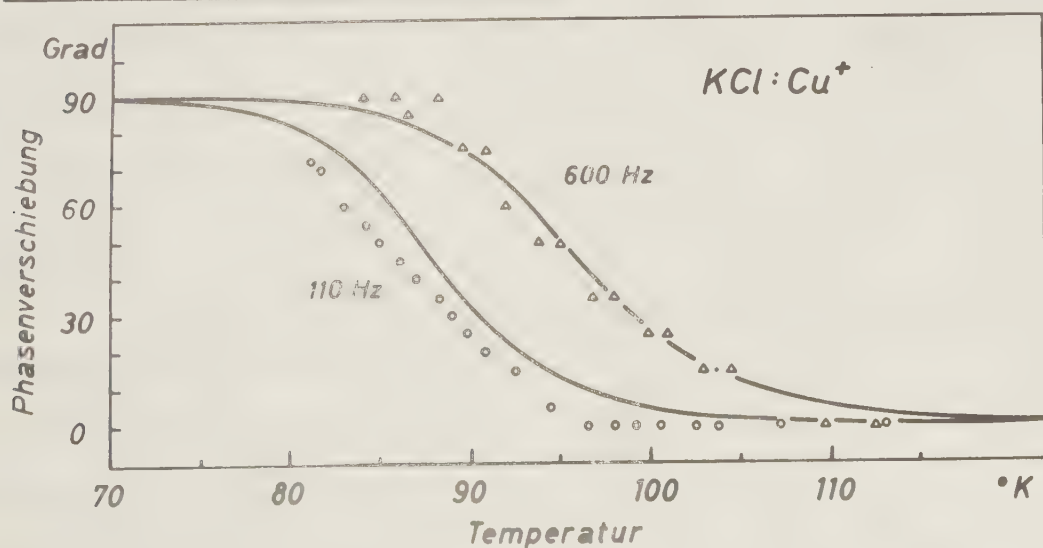


Fig.(5) Die Temperaturabhängigkeit der Phasenverschiebung

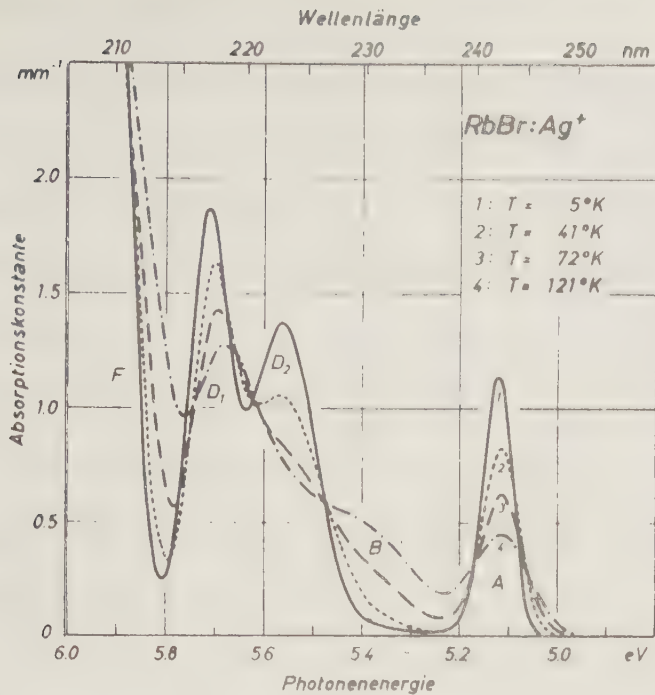


Fig.(6) Die UV-Absorption von RbBr:Ag⁺; nach Fußgänger ⁴⁾ .

3.3 Ag⁺-Ionen in RbBr-

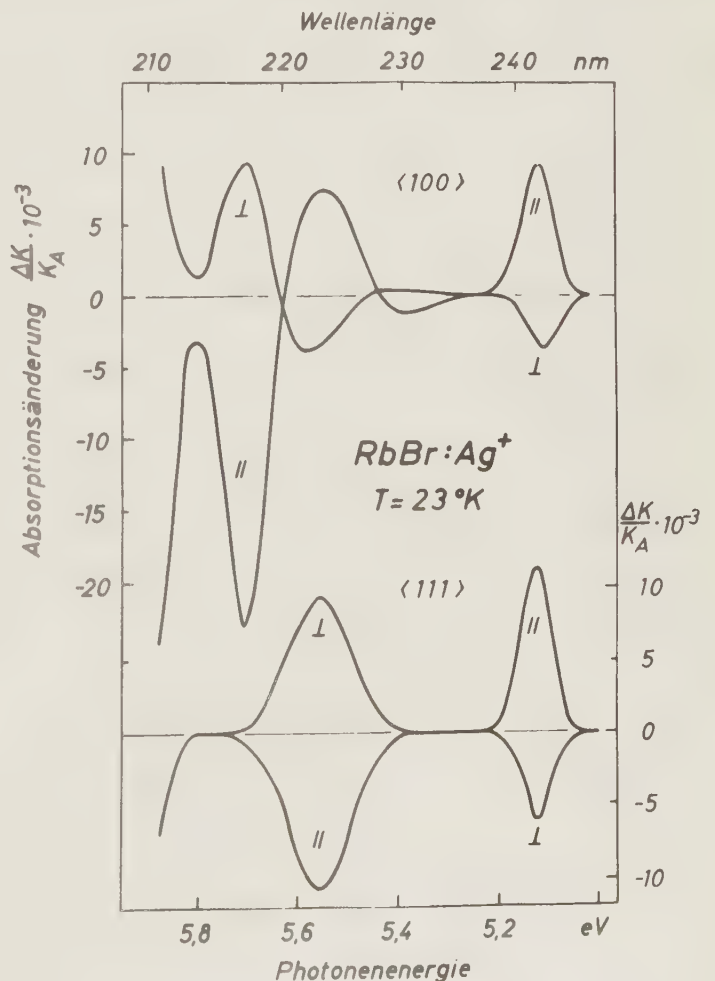
Einkristallen

Die Absorptionsmessungen an RbBr:Ag⁺ sind in Fig.(6) angegeben. Schon die Form der Absorptionskurven unterscheidet sich deutlich von denen des Zentrums KCl:Cu⁺. Besonders auffällig ist das Anwachsen der Oszillatorenstärke der B-Bande mit zunehmender Temperatur

und das gleichzeitige "Verschmieren" der D₂-Bande.

Im Gegensatz zu KCl:Cu⁺ haben die Absorptionsänderungen K(E) hier in den verschiedenen Feldrichtungen ganz unterschiedliche Formen, Fig.(7,8).

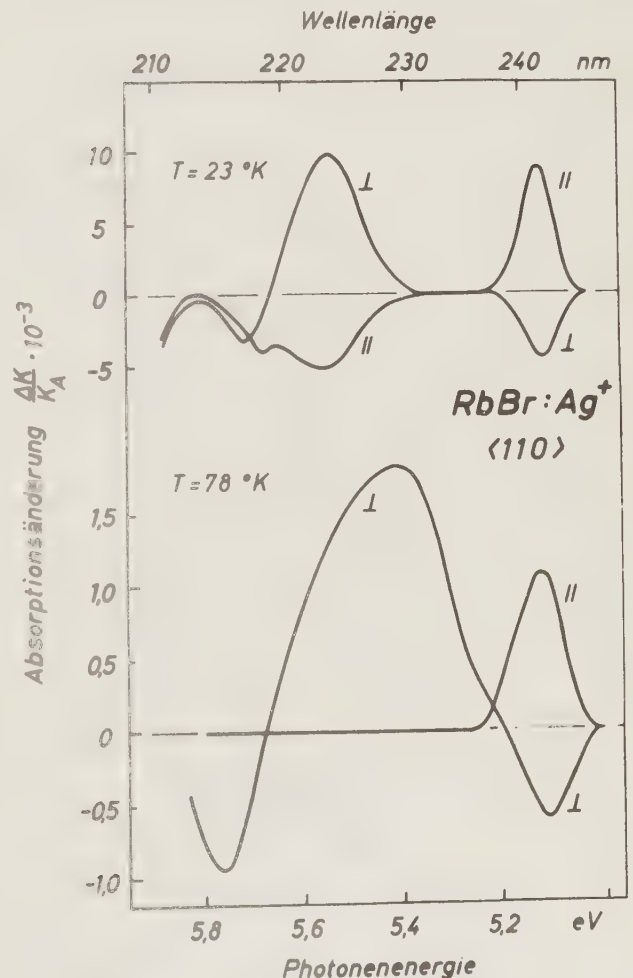
Fig.(7) Die Absorptionsänderungen von RbBr:Ag⁺ für die Feldrichtungen <100> und <111> bezogen auf die Absorption im Maximum der A-Bande.



Während die A-Bande für alle Richtungen nahezu gleiche Effekte zeigt, ändern sich die der D_1 -Bande stark mit der Feldrichtung. Die bei tiefen Temperaturen sehr schwache B-Bande verursacht nur bei der Messung in 100-Richtung nachweisbare Effekte, die proportional zu denen der D_1 -Bande sind. Aus Fig.(8) ist auch ersichtlich, daß sich die $K(E)$ -Kurven bei höheren Temperaturen erheblich verändern. Zwischen 23° K und 19° K bleibt dagegen ihre Form erhalten. Die relative Absorptionsänderung wächst jedoch umgekehrt proportional zum Quadrat der Temperatur an.

Fig.(8) Die Absorptionsänderungen von RbBr:Ag^+ in $\langle 110 \rangle$ -Richtung bei 23° K und 78° K bezogen auf die Absorption im Maximum der A-Bande und "Normalfeldstärken".

Im unteren Teilbild ist die Ordinate zehnfach vergrößert.



3.4 Cu^+ -Ionen in NaCl-Einkristallen

Obwohl die drei hier untersuchten Zentren aus isoelektronischen Störstellen in Wirtskristallen mit gleicher Gitterstruktur (NaCl) bestehen, findet man keinerlei Analogien zwischen ihren Absorptionskurven. Für $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ enthält das Spektrum weniger Banden als bei den anderen untersuchten Zentren, Fig.(9). Ferner wachsen hier die Oszillatorenstärken aller Banden mit zunehmender Temperatur, und die D-Bande wird zu höheren Photonenenergien verschoben. Sie weist außerdem eine deutliche Asymmetrie auf, während die Absorptionen der anderen Zentren gut aus Gaußkurven zusammengesetzt werden können.

Auch die Absorptionsänderungen unterscheiden sich wesentlich von denen der anderen Zentren. So treten fast nur Absorptionsvergrößerungen auf. Das Maximum der $\Delta K(E)$ -Kurven verschiebt

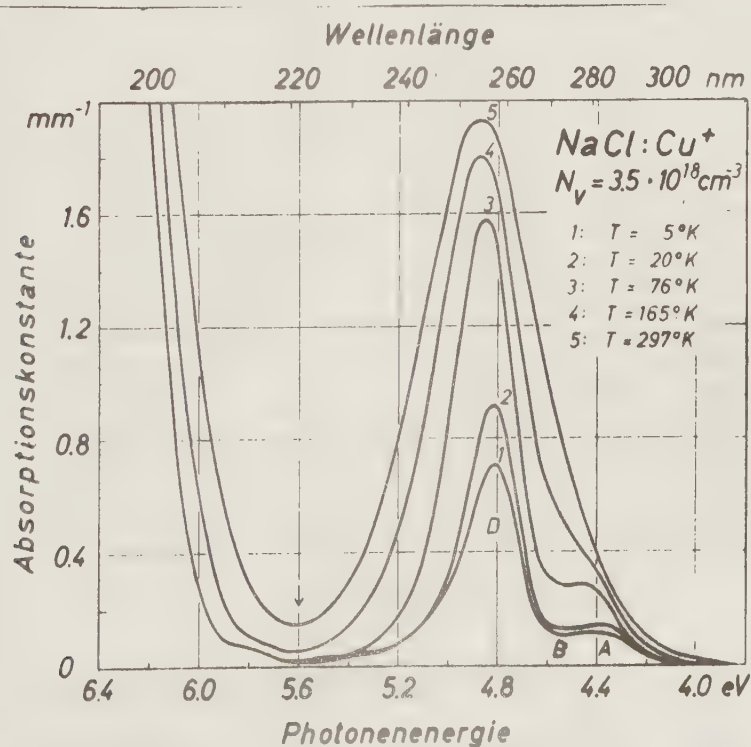


Fig.(9) Die UV-Absorption von $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$; nach Fußgänger ⁴⁾

sich gegenüber dem Absorptionsmaximum mit zunehmender Temperatur immer stärker zu höheren Energien, Fig.(10,11,12).

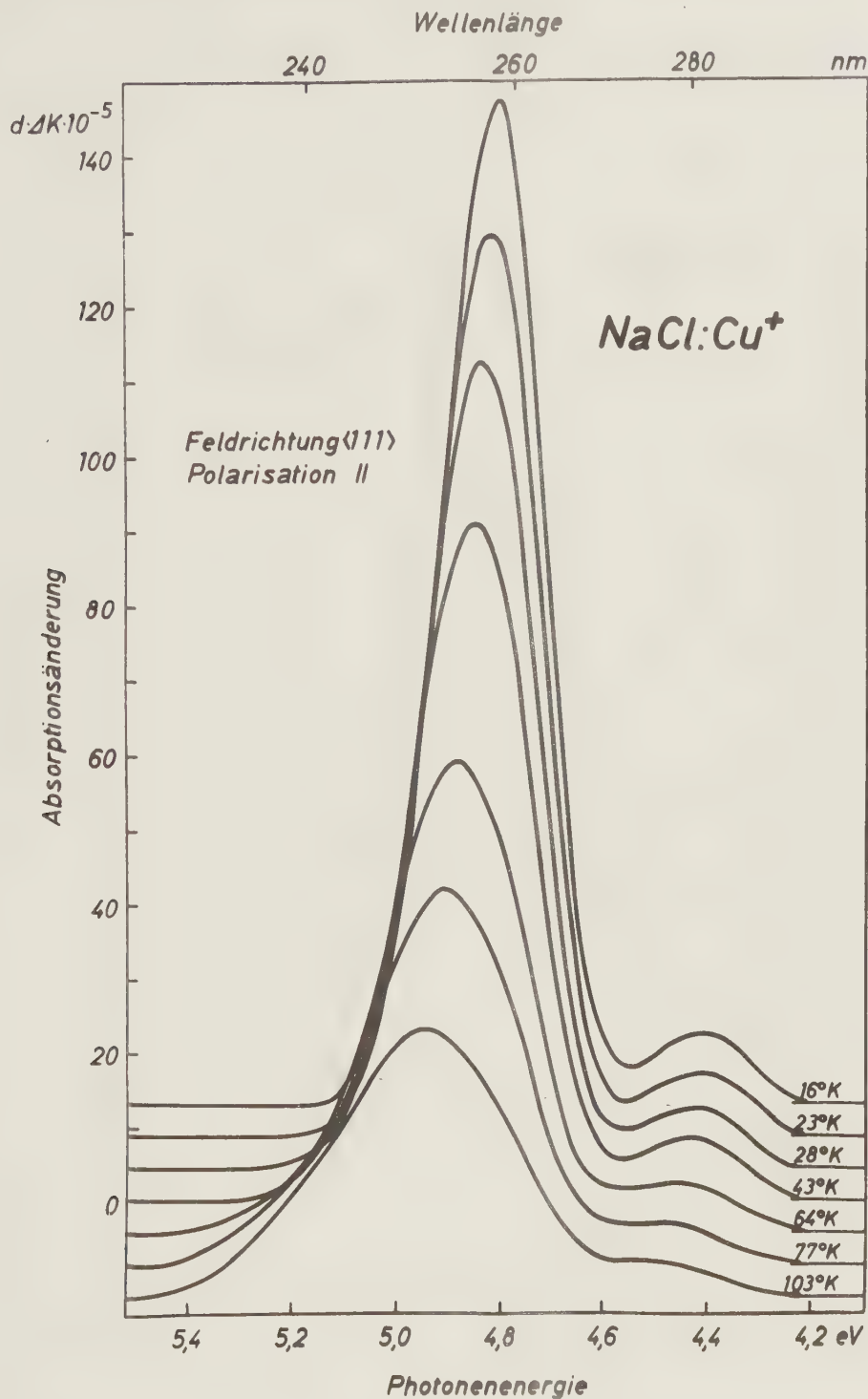


Fig.(10) Die Absorptionsänderungen von $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ für die Feldrichtung $\langle 111 \rangle$ bei parallel zum Feld liegenden Polarisationsvektor; bezogen auf "Normbedingungen" (s. Text)

Auch die Temperaturabhängigkeit der Effekte scheint keiner einfachen Gesetzmäßigkeit zu unterliegen.

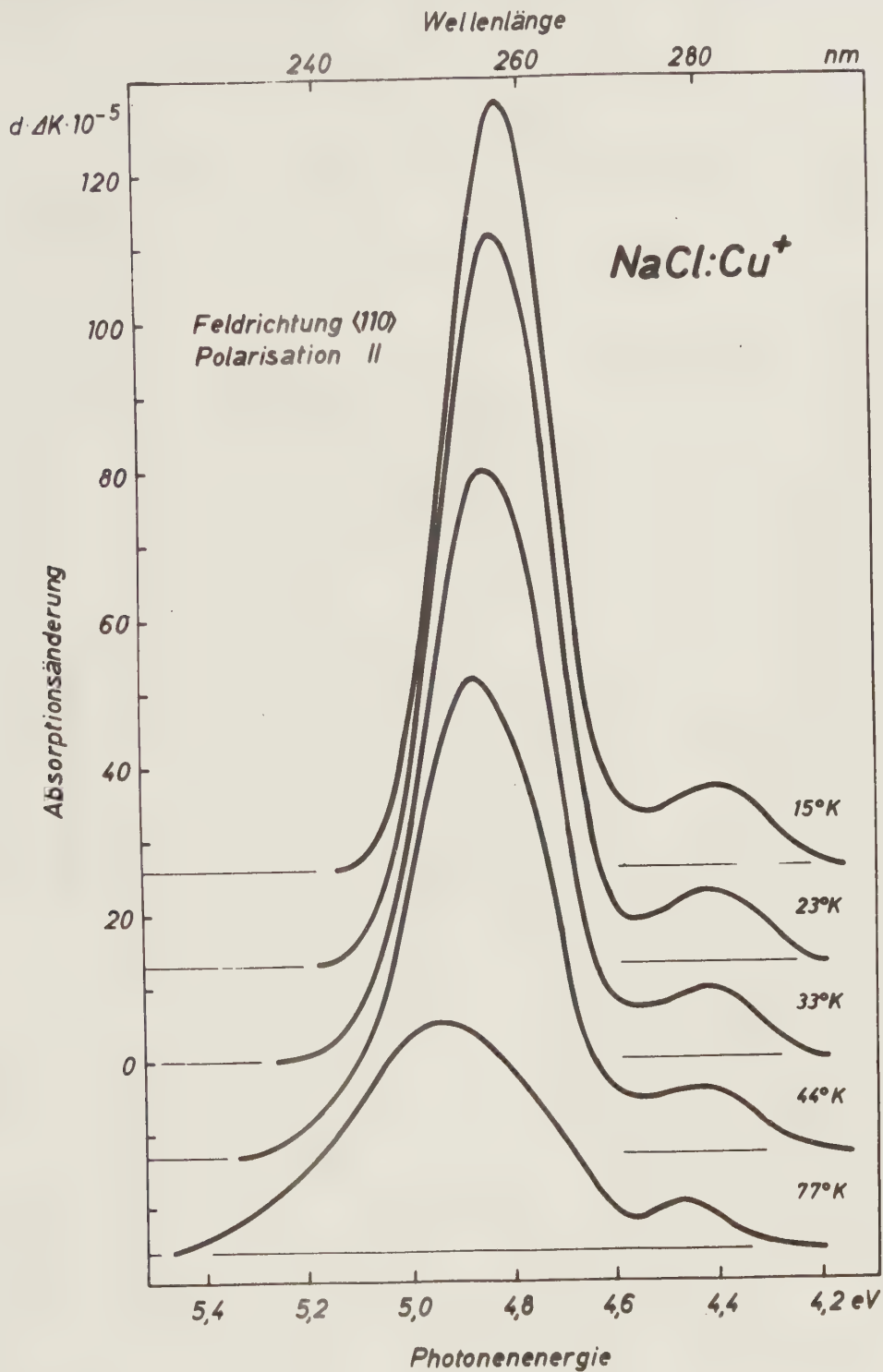


Fig.(11) Die Absorptionsänderung von NaCl:Cu⁺ für die Feldrichtung <110> bei parallel zum Feld liegenden Polarisationsvektor; bezogen auf "Normbedingungen" .

In Fig.(14) ist deutlich die Trennung von A- und B-Bande zu erkennen. Außerdem ergibt sich aber auch im Bereich der D-Bande ein Effekt, der mit zunehmender Temperatur wächst.

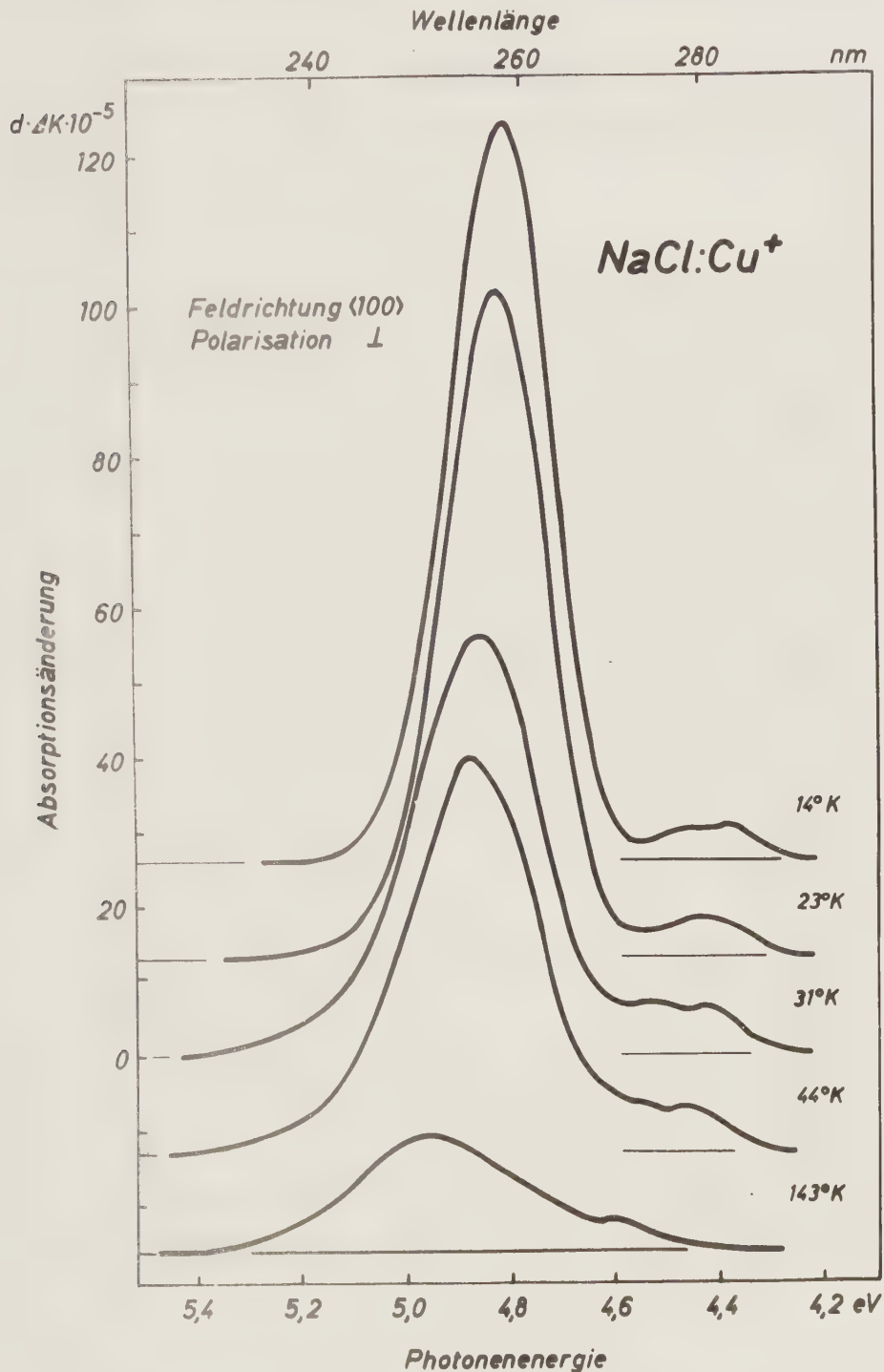


Fig.(12) Die Absorptionsänderungen von NaCl:Cu⁺ für die Feldrichtung <100> bei senkrecht zum Feld stehenden Polarisationsvektor; bezogen auf "Normbedingungen".

Fig.(15) zeigt Absorptionsänderungen, die im Bereich der D-Bande das Vorzeichen umkehren, dagegen durch Temperaturerhöhungen nicht wesentlich beeinflußt werden.

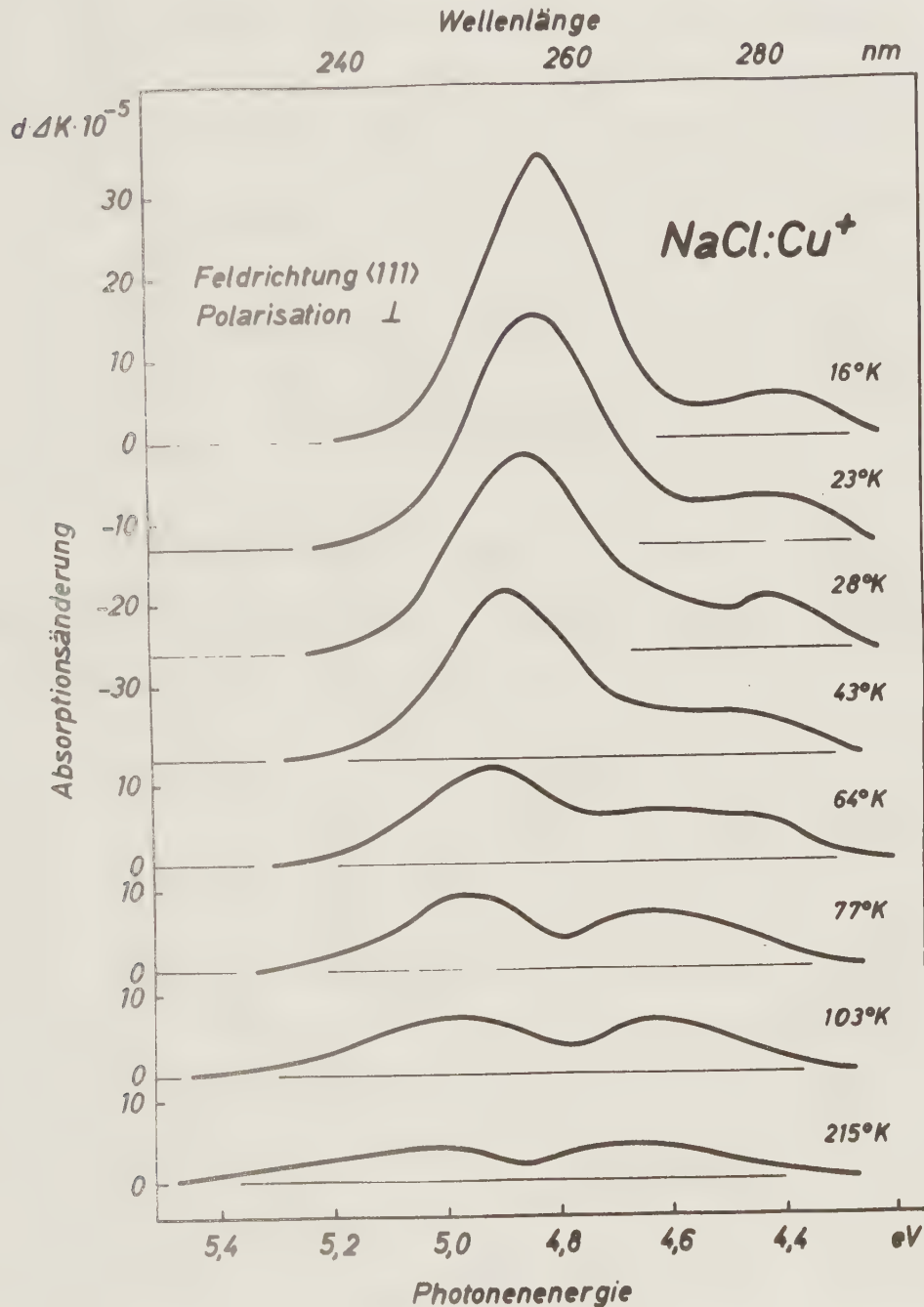


Fig.(13) Die Absorptionsänderungen von NaCl:Cu^+ für die Feldrichtung $\langle 111 \rangle$ bei senkrecht zum Feld stehenden Polarisationsvektor; bezogen auf "Normbedingungen" .

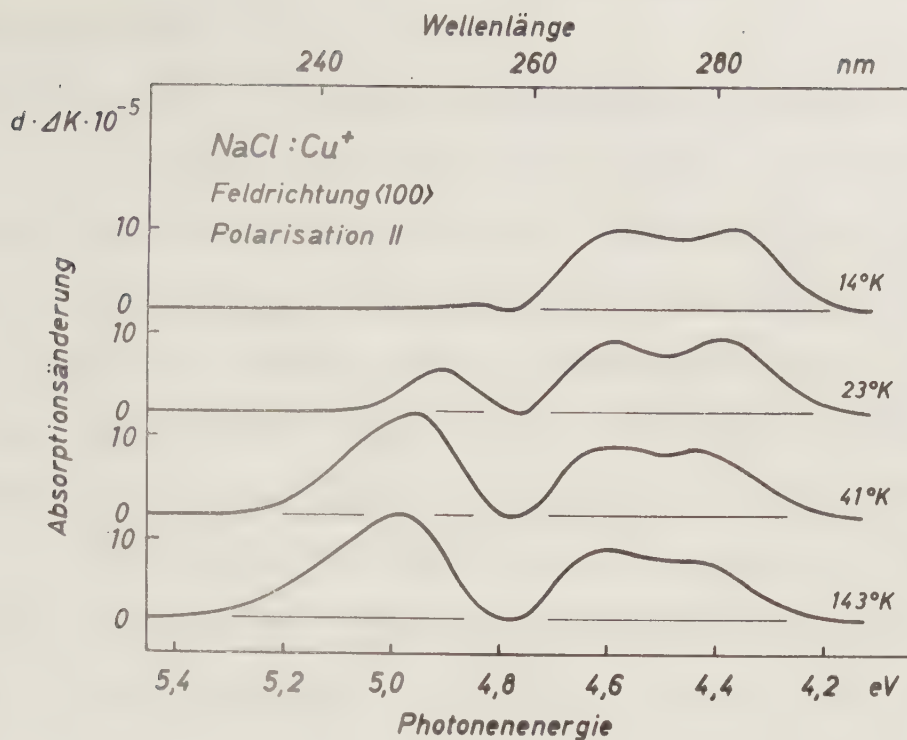


Fig.(14) Die Absorptionsänderungen von NaCl:Cu⁺ für die Feldrichtung <100> bei parallel zum Feld liegenden Polarisationsvektor; bezogen auf "Normbedingungen" .

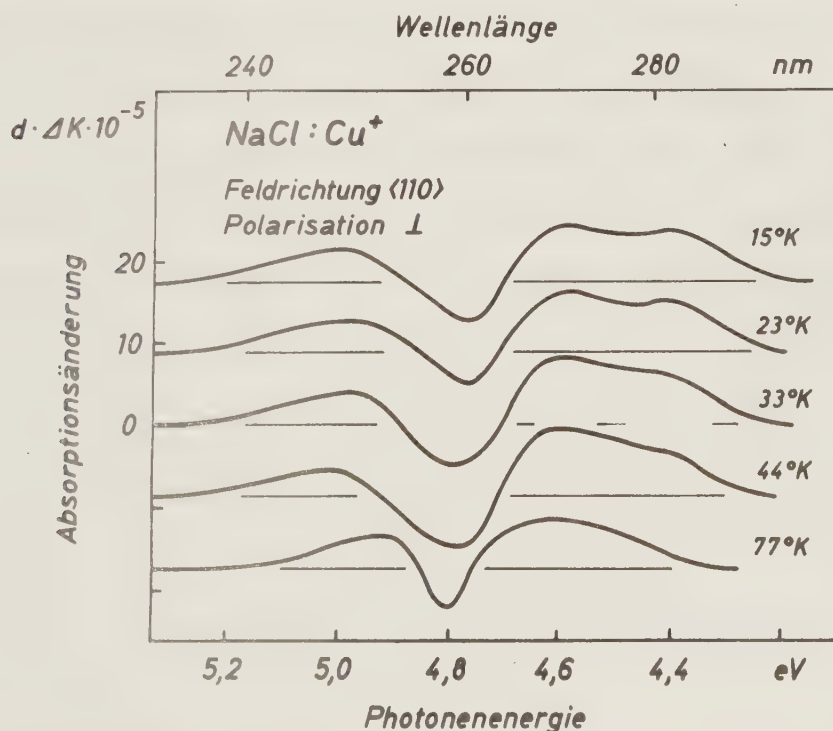


Fig.(15) Die Absorptionsänderungen von NaCl:Cu⁺ für die Feldrichtung <110> bei senkrecht zum Feld stehenden Polarisationsvektor; bezogen auf "Normbedingungen",

3.5 Meßgenauigkeit

Der mittlere relative Fehler der gemessenen Absolutwerte ist schwer abzuschätzen. Er setzt sich zusammen aus etwa 20 voneinander unabhängigen Abweichungen, von denen die meisten einzeln ungefähr 0,5 - 3 % betragen. Diese Fehler sind Schwankungen oder Ungenauigkeiten. Reproduzierbare Korrekturfaktoren sind in den angegebenen Meßwerten schon berücksichtigt. Der mittlere Fehler ergibt sich so zu ungefähr 10 - 15 %. In Bereichen kleiner Meßwerte können die relativen Abweichungen natürlich größer sein. Messungen an verschiedenen Kristallen unterscheiden sich meist um weniger als 10 %.

Die Temperaturabhängigkeitsmessungen an $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, Fig.(4,5), wurden bei kontinuierlicher Erwärmung bzw. Abkühlung gemessen. Daher ist möglicherweise die Kristalltemperatur gegen die des Kristallhalters um einen gewissen Betrag ($\lesssim 1^\circ$) verschoben. Die Phase am Verstärker wurde bei diesen Messungen so eingestellt, daß sich ein maximales Signal ergab. Deshalb rechnen wir hier mit einer zusätzlichen Schwankung der $\Delta K/K$ - Werte um etwa 4 % . Aus diesem Grund kann auch die Einstellung des Phasenwinkels nur als auf $\pm 10^\circ$ genau angesehen werden.

4. Theoretische Betrachtungen

4.1 Vorbemerkung

Ein Ziel der theoretischen Untersuchungen von Einkristallen ist etwa die Berechnung der elektronischen Zustände und des Phononenspektrums mit möglichst wenigen anpaßbaren Parametern und phänomenologischen Größen. Zwar ist man von einer vollständigen Berechnung dieser Eigenschaften noch weit entfernt, es ist jedoch für einfache Kristalle teilweise gelungen, die Federkonstanten zwischen benachbarten Ionen mit Hilfe der elektronischen Energiebänder zu berechnen.

Die vollständige Beschreibung eines Kristalles mit Störstellen ist noch schwieriger. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher nur versucht werden, ein Modell mit möglichst wenigen, physikalisch anschaulichen Parametern einzuführen, das die experimentellen Befunde erklären kann.

Höhere Terme in der Störungsrechnung wollen wir nur berücksichtigen, wenn man aus bestimmten Gründen annehmen muß, daß ihr Einfluß relativ groß ist, oder wenn die Beiträge erster Ordnung identisch verschwinden.

4.2 Einführung und Begründung des Modells

4.2.1 Eine Störstelle im unendlich ausgedehnten Kristall

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit den Eigenschaften lokalisierter Störstellen. Daher ist es einfacher, den Einfluß der Schwingungen der Kristallionen nicht mit Hilfe der Kristallphononen zu beschreiben, sondern auf ein anderes, dem Zentrum angemessenes Koordinatensystem zu transformieren. Dazu können wir uns die Ionen auf Schalen um das Zentrum herum angeordnet vorstellen, die im vorliegenden Fall alle O_h -Symmetrie haben.

Eine Schale wird dabei definiert durch alle Gitterpunkte, die bei allen erlaubten Symmetrioperationen in O_h in einander übergehen. Die Schale mit der Nummer 0 wird also gebildet durch das Störion selbst, die 1. durch die sechs nächsten Nachbarn, die 2. durch die acht übernächsten Nachbarn usw. Als neues, vollständiges und orthogonales Koordinatensystem kann man dann - etwa der Arbeit von R. Hübner ⁷⁾ folgend - fünffach indizierte Schalenvektoren einführen :

$$Q_\nu = s, r Q_{\Gamma, j}^\pm \quad (4.1)$$

Dabei ist s die Nummer der Schale, Γ die irreduzible Darstellung, r die Multiplizität von Γ in der Schale s , j die Nummer der Basisfunktion von Γ und $\pm$ die Parität.

Von den Auslenkungen der Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen $\underline{R}_i$, i ist die Nummer des Ions, kann auf die neue Basis transformiert werden gemäß :

$$Q_\nu = \sum_i \alpha_{\nu i} \underline{R}_i = \sum_i \left(\alpha_{\Gamma, j}^\pm \right)_i \underline{R}_i \quad (4.2)$$

Voraussetzung für die Eindeutigkeit dieser Transformation ist, daß sich nur eine Störstelle im unendlich ausgedehnten Kristall befindet. Bei mehreren Störstellen befindet sich ein Kristallion nämlich in Schalen unterschiedlicher Nummern in bezug auf verschiedene Zentren. Durch diese Näherung wird eine Statistik über die Zentren und eine etwaige Wechselwirkung zwischen verschiedenen Störstellen vernachlässigt. Für dotierte Halbleiter hat man solche Wechselwirkungen in einigen Modellen berechnet ⁸⁾ und zur Erklärung der Schwanzzustände herangezogen. Allerdings haben dort die Störstellen andere Ladungen als die entsprechenden Gitteratome, so daß auch trotz der Abschirmung noch langreichweitige Wechselwirkungen auftreten.

Im vorliegenden Fall wird durch diese Näherung bei nicht zu hoher Störstellenkonzentration nur die Veränderung des Phononenspektrums vernachlässigt.

4.2.2 Das Quasimolekül

Eine weitere Näherung besteht nun in der Vernachlässigung aller weiteren als der 0. und der 1. Schale. Es wird nur noch das "Quasimolekül" $M^+X_6^-$ betrachtet. Diese Vernachlässigung ist notwendig, wenn man die Zahl der Parameter, der Schwingungsmoden und elektronischen Zustände überschaubar halten will. Wie weiter unten gezeigt wird, soll das Phononenspektrum des Gesamtkristalles durch die Projektion auf das Quasimolekül vollständig berücksichtigt werden. Daher ist diese Näherung erlaubt, wenn die betrachteten elektronischen Niveaus nicht mehr durch die Ionen der 2. und weiteren Schalen beeinflusst werden.

Die vibronischen Zustände

Es bleiben für die folgende Betrachtung nur noch die 21 Schwingungen, die in O_h das in der Tabelle angegebene Transformationsverhalten haben und zur Veranschaulichung in Fig.(16) dargestellt sind.

$Q_1^+ \text{ — } \Gamma_1^+$	$Q_{1,2,3}^- \text{ — } \Gamma_4^-$	$Q_{10,11,12}^- \text{ — } \Gamma_4^-$
$Q_{2,3}^+ \text{ — } \Gamma_3^+$	$Q_{4,5,6}^- \text{ — } \Gamma_4^-$	$Q_{7,8,9}^+ \text{ — } \Gamma_4^+$
$Q_{4,5,6}^+ \text{ — } \Gamma_5^+$	$Q_{7,8,9}^- \text{ — } \Gamma_6^-$	

Die Schwingungskordinaten des Quasimoleküls

Da die $Q_{10,11,12}^-$ einer Translation des Quasimoleküls entsprechen, brauchen sie nicht berücksichtigt zu werden.

Die $Q_{7,8,9}^+$ als Rotation bewirken nur eine Winkelungenauigkeit von bis zu 3° , und werden daher auch nicht weiter betrachtet.

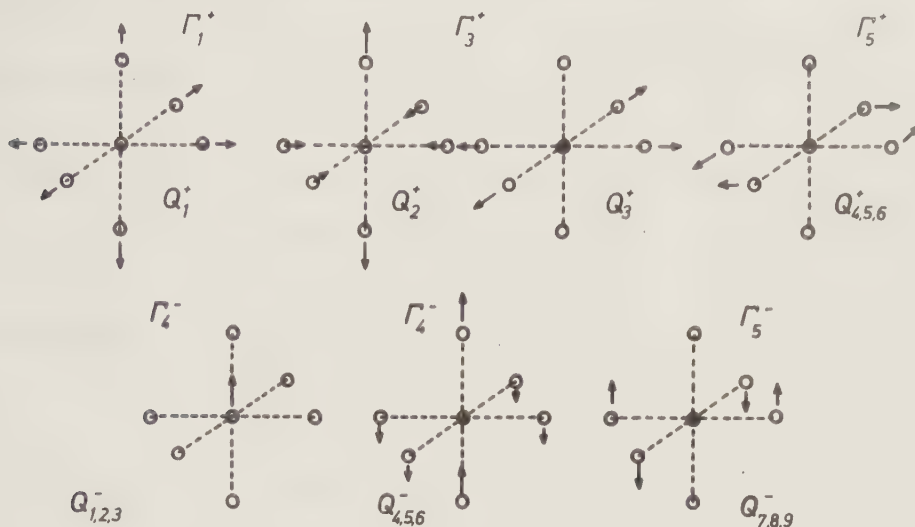


Fig.(16) Die Schwingungskordinaten des Quasimoleküls

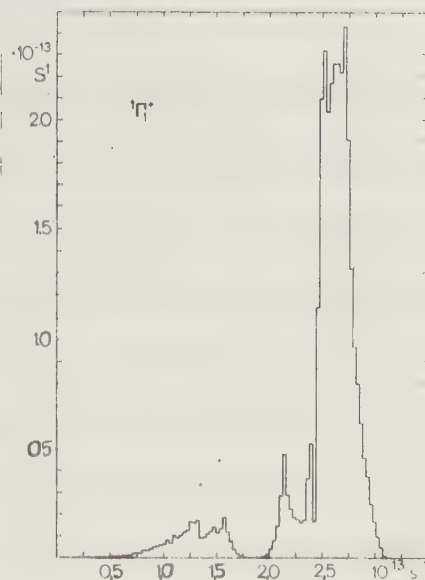
Zur Vereinfachung der Schreibweise sollen noch folgende Abkürzungen festgelegt werden :

$$\begin{aligned} Q &= \{ Q_1^+, \dots, Q_6^+, Q_1^-, \dots, Q_9^- \} \\ Q_+ &= \{ Q_1^+, \dots, Q_6^+ \} \\ Q_- &= \{ Q_x, Q_y, Q_z \} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (4.3) \\ \\ (\text{s. Text}) \end{array}$$

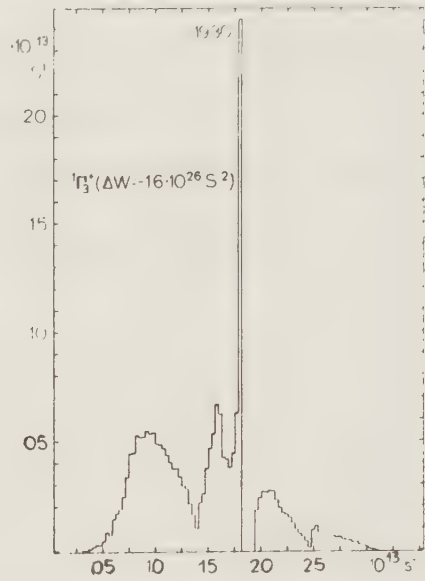
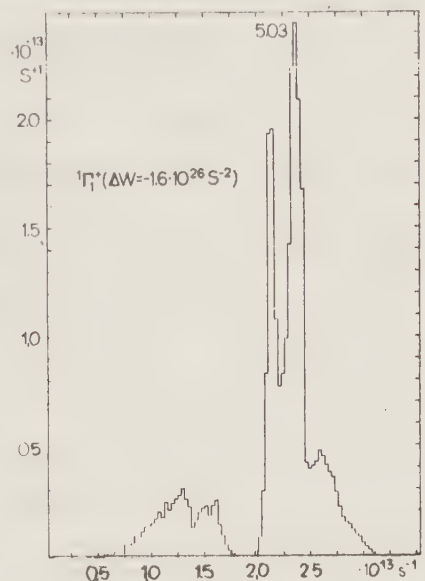
Aus den Schwingungen der beiden Γ_4^- Darstellungen lassen sich Linearkombinationen bilden, die sich wieder wie Γ_4^- transformieren. Analog zur "interaction mode" von Toyozawa und Inoue ⁹⁾ soll die eine Linearkombination so gebildet werden, daß ihr Beitrag in der Elektron-Gitter Wechselwirkung maximal wird. Diese Schwingungsmode wird als Q_- bezeichnet. Man kann dann annehmen, daß die Beiträge von dem zweiten Γ_4^- - und die von den Γ_5^- -Schwingungen klein dagegen sind.

Fig.(17)

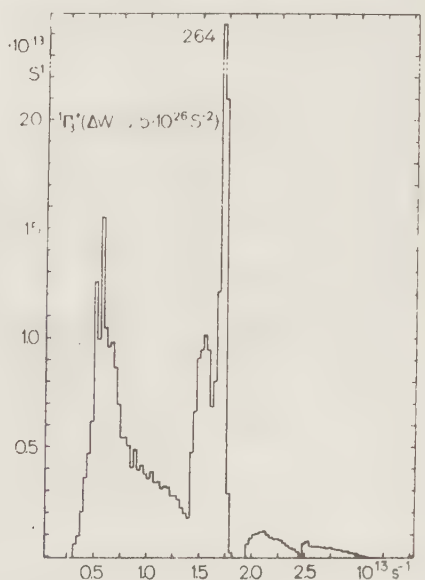
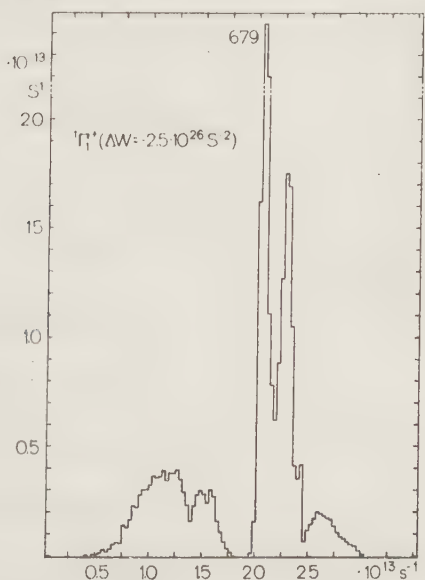
Die Frequenzdichte-
spektren der Γ_1^+ - und
der Γ_3^+ -Schwingungen
der 1. Schale um
einen Anionenplatz
in KBr; nach
Hübner ⁷⁾.



a) Im ungestörten
Kristall



b) Für ein F-Zentrum
im Grundzustand



c) Für ein F-
Zentrum im angereg-
ten Zustand.

Bei der Transformation des Phononenspektrums von den Normalschwingungen des Kristalls auf die Schalenvektoren ergibt sich für diese zwar wiederum eine harmonische potentielle Energie, jedoch kann man ihnen im allgemeinen keine feste Frequenz mehr zuordnen, sondern ein ganzes Frequenzspektrum. Zur Veranschaulichung werden in Fig.(17) die von Hübner für KBr berechneten Frequenzdichtespektren der Γ_3^+ - und der Γ_1^+ - Schwingungen der 1. Schale wiedergegeben. Diese Schwingungen können also durch eine beliebige Kombination von Phononen mit fast jeder Energie angeregt werden. Nur darf die gewählte Kombination von Normalkoordinaten nicht orthogonal auf dem betrachteten Schalenvektor sein. Man kann daher erwarten, daß diese Schwingungen sich bis zu tiefen Temperaturen nahezu wie klassische Oszillatoren verhalten.

Die elektronischen Zustände
Als Einelektronenzustände des Quasimoleküls werden die Molekülorbitale gewählt, die aus den obersten besetzten und den nächsthöheren freien Zuständen des Metallions und aus den abgeschlossenen Schalen der Halogenionen gebildet sind, Fig.(18). Durch Auffüllen mit den vorhandenen Elektronen erhält man die elektronischen Gesamtzustände, zwischen denen

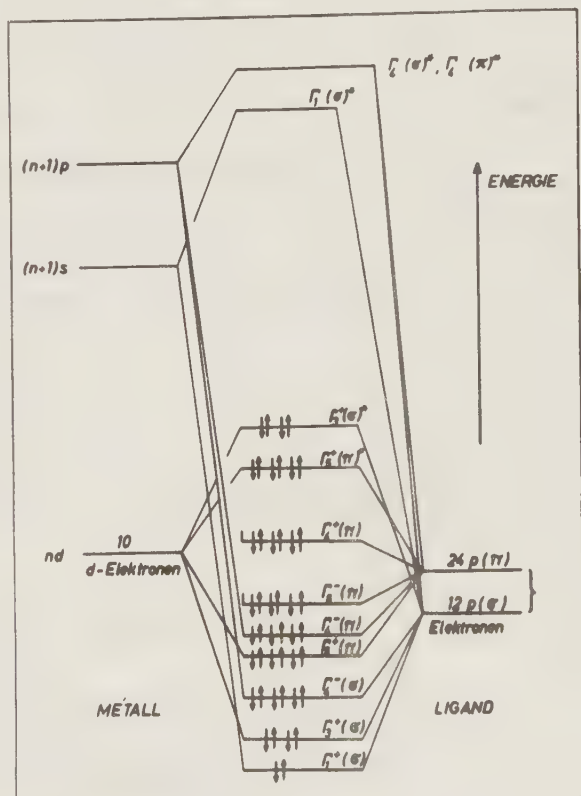


Fig.(18) Die Molekülorbitale für ein $M^+X_6^-$ -Zentrum.

die beobachteten Übergänge stattfinden. Die Molekülorbitale weichen zwar wesentlich von den Wellenfunktionen der freien Ionen ab, für die Symmetriebetrachtungen spielt das aber keine Rolle, solange keine "charge transfer"-Übergänge berücksichtigt werden.

4.2.3 Der Hamiltonoperator

Den Hamiltonoperator für das vorliegende System kann man folgendermaßen schreiben :

$$H = H_E + H_Q + H_{EQ} + H_{St} \quad (4.4)$$

H_E ist der Hamiltonoperator für die Elektronen, wenn sich alle Ionen in ihren Gleichgewichtslagen befinden. Die Spin-Bahn Wechselwirkung soll schon in H_E berücksichtigt sein.

H_Q ist der Hamiltonoperator für die Bewegung der Ionen im jeweiligen elektronischen Zustand. Auf Grund der Transformation der Normalschwingungen auf die Schalenvektoren ist allerdings die kinetische Energie jetzt nicht mehr diagonal in den Ableitungen nach den Q_i , und statt der Massen erhält man Q -abhängige Koeffizienten $m_{ij}(Q)$, die bis zur jeweils betrachteten Näherung an der Stelle $Q_i = 0$, für alle i , entwickelt werden können. Ohne diese Entwicklung hat H_Q die Form

$$H_Q = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{m_{ij}(Q)} \frac{\partial}{\partial Q_i} \frac{\partial}{\partial Q_j} + \sum_i \alpha_i Q_i^2 + \sum_{ijk} \alpha_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{ijkl} \alpha_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l \quad (4.5)$$

Die α sind die Koeffizienten der potentiellen Energie.

Die Q_i werden so gewählt, daß die potentielle Energie im elektronischen Grundzustand ein Minimum hat für $Q_i = 0$, für alle i .

In den beiden anharmonischen Termen gilt $\alpha_{ijk} = 0$ bzw.

$\alpha_{ijkl} = 0$, wenn nicht im Produkt der Basisfunktionen

$$Q_i \otimes Q_j \otimes Q_k \quad \text{bzw.} \quad Q_i \otimes Q_j \otimes Q_k \otimes Q_l$$

die Darstellung Γ_1 enthalten ist.

H_{EQ} ist der Hamiltonoperator der Elektron-Gitter Wechselwirkung. Wir machen dafür den Ansatz

$$H_{EQ} = H_{EQ}^{(1)} + H_{EQ}^{(2)} \quad (4.6)$$

mit $H_{EQ}^{(1)} = \sum_i V_i(r) Q_i$ und $H_{EQ}^{(2)} = \sum_{i,j} V_{ij}(r) Q_i Q_j$ (4.7)

Die $V_i(r)$ sind die Entwicklungskoeffizienten des elektronischen Potentials nach den Q_i . r bezeichnet die Elektronenkoordinaten.

Der Störoperator H_{St} besteht aus zwei Termen

$$H_{St} = \sum_i e_i \underline{r}_i \underline{F} + \sum_i \underline{\mu}_i \underline{F} \quad (4.8)$$

nämlich dem normalen Starkeffektoperator und der Wirkung des Feldes auf die Schwingungen. Dabei ist $\underline{\mu}_i$ das Dipolmoment $\underline{M}$ des Zentrums bei dem Schalenvektor Q_i :

$$\underline{\mu}_i = \frac{\partial \underline{M}}{\partial Q_i} Q_i \quad (4.9)$$

$\underline{F}$ ist die elektrische Feldstärke am Ort des Zentrums.

4.3 Absorptionstheorie

Die durch eine Lichtwelle pro Kristalleinheitsvolumen induzierte Übergangswahrscheinlichkeit ist gegeben durch ¹⁰⁾

$$W = C I f$$

$$\text{mit } f = A v_a \sum_b |\langle b | \underline{P} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - E) \quad (4.10)$$

$$\text{und } C = \frac{4\pi^2 N}{\hbar c n_o} \left(\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon} \right)^2$$

Dabei ist $I = \frac{c n_o}{8\pi} \epsilon_c^2$ der Energiefluß, f die "shape function", $|a\rangle$ und $|b\rangle$ der Anfangs- bzw. Endzustand mit den Energien E_a und E_b , $\underline{P}$ der Einheitsvektor in Richtung der Lichtpolarisation, N die Konzentration der Zentren, n_o der Brechungsindex des Wirtskristalls, c die Lichtgeschwindigkeit und $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon}$ das Verhältnis des lokalen zum makroskopischen elektrischen Feld. Mit $A v_a$ wird die thermische Mittelung über den Anfangszustand beschrieben. Die eckigen Klammern $\langle \rangle$ bedeuten die Bildung des quantenmechanischen Erwartungswertes.

Da nach Definition für den Absorptionskoeffizienten

$$K(E) = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \quad \text{und weiter wegen der Energieerhaltung } -\frac{dI}{dz} = W E \quad \text{gilt, folgt} \quad (4.11)$$

$$K(E) = C E f(E)$$

$K(E)$ gibt direkt die Form der gemessenen Absorptionskurven an. Falls die Halbwertsbreite der Bande klein ist gegen die mittlere Übergangsenergie E_o kann in guter Näherung gesetzt werden

$$K(E) = C E_o f(E) = L f(E) \quad (4.12)$$

Zum Verständnis der Absorptionsbanden muß daher $f(E)$ weiter untersucht werden.

Durch Einführung der adiabatischen Näherung erhält man

$$\begin{aligned} f(E) &= A v_a \sum_b \int |\langle \varphi^b(\tau, Q) | \chi^b(Q) | P | \varphi^a(\tau, Q) | \chi^a(Q) \rangle|^2 dQ \delta(E_b - E_a - E) \\ &= A v_a \sum_b \int |\langle \chi^b(Q) | \chi^a(Q) \rangle|^2 |M_{ba}(Q)|^2 dQ \delta(E_b - E_a - E) \end{aligned} \quad (4.13)$$

mit $M_{ba}(Q) = \langle \varphi^b(\tau, Q) | P | \varphi^a(\tau, Q) \rangle \quad (4.14)$

Die Absorptionskurve wird also bestimmt durch eine Faltung von drei Q-abhängigen Ausdrücken, nämlich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Übergangswahrscheinlichkeit und die Energie -Funktion. Wir wollen diese zunächst einzeln weiter analysieren.

In der üblichen Condon-Näherung wird die Q-Abhängigkeit von M_{ba} vernachlässigt, bzw. ein $M_{ba}(\langle Q \rangle)$ eingeführt und diese Konstante vor das Integral gezogen. In der vorliegenden Arbeit werden nur verbotene Übergänge zwischen Zuständen gerader Parität untersucht, für die $M_{ba}(Q=0) = 0$ gilt. Daher muß hier die Q-Abhängigkeit näher betrachtet werden.

Mit Hilfe der Störungsrechnung wird

$$\begin{aligned} |M_{ba}|^2(Q) &= \sum_{i,j} \langle \varphi^b(\tau, 0) | H_{EQ} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | P | \varphi^a(\tau, 0) \rangle \langle \varphi^a(\tau, 0) | P | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | H_{EQ} | \varphi^b(\tau, 0) \rangle \\ &= |\langle \varphi^b(\tau, 0) | H_{EQ} \otimes P | \varphi^a(\tau, 0) \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Das Paritätsverbot wird nur durch ungerade Schwingungen aufgehoben. Beschränken wir uns auf $H_{EQ}^{(1)}$, so brauchen daher alle Summanden, die ein Q_i^+ enthalten, in $H_{EQ}^{(1)}$ nicht berücksichtigt zu werden. Näherungsweise soll außerdem angenommen werden, daß allein durch die in (4.3) definierten Q_- -Schwingungen wesentliche Beimischungen gemacht werden. Wir beachten weiter, daß die Q_i nicht direkt auf die elektronischen Funktionen einwirken. Sie sollen von jetzt an als klassische Auslenkungen behandelt werden.

Dann erhält man

$$|M_{ba}|^2(Q) = |Q|^2 |\langle \varphi^b | (V_x + V_y + V_z) \otimes \underline{P} | \varphi^a \rangle|^2 \quad (4.16)$$

Da sich $\underline{P} = (P_x, P_y, P_z)$ ebenfalls wie Γ_4^- transformiert, können so folgende Übergänge beschrieben werden :

$$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+, \quad \Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+, \quad \Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+, \quad \Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$$

Berücksichtigt man die Radialanteile des Matrixelementes durch eine Konstante K_i , die nur noch von der Symmetrie des angeregten Zustands Γ_i abhängt, dann mit Hilfe von Tabellen ¹¹⁾ die Winkelabhängigkeit vollständig angegeben werden. Beispielsweise wird :

$$|M_{1 \rightarrow 3}|^2 = |Q|^2 K_3 \left[\left(-\frac{1}{\sqrt{6}} V_x P_x - \frac{1}{\sqrt{6}} V_y P_y + \frac{2}{\sqrt{6}} V_z P_z \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} V_x P_x - \frac{1}{\sqrt{2}} V_y P_y \right)^2 \right] \quad (4.17)$$

bzw.

$$|M_{1 \rightarrow 5}|^2 = |Q|^2 K_5 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} V_y P_z + \frac{1}{\sqrt{2}} V_z P_y \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} V_x P_y + \frac{1}{\sqrt{2}} V_y P_x \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} V_x P_z + \frac{1}{\sqrt{2}} V_z P_x \right)^2 \right] \quad (4.18)$$

Einem Vorschlag von Uihlein ¹²⁾ folgend entwickeln wir die Ausdrücke in den eckigen Klammern wiederum nach Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen in O_h :

$$[1 \rightarrow i] = \sum_{k,l} \alpha_{\Gamma_k}^l(l|\underline{P}) u_l^k \quad (4.19)$$

Die Entwicklungskoeffizienten hängen jetzt natürlich von der Richtung des Polarisationsvektors ab.

Bei der Berechnung des Ausdrucks $\sum_b |\langle \chi^b(Q) | \chi^a(Q) \rangle|^2$ wird das halbklassische Franck-Condon Prinzip angewandt ¹³⁾.

Es ergibt

$$\sum_b |\langle \chi^b(Q') | \chi^a(Q) \rangle|^2 = |\chi^a(Q)|^2 \delta(Q-Q') \quad (4.20)$$

Wenn die Kopplung verschiedener Schalenvektoren klein ist,

$$|\chi^a(Q)|^2 = |\chi^a(Q_+)|^2 |\chi^a(Q_-)|^2 \quad (4.21)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Q_+ wollen wir

näherungsweise durch normierte Gaußfunktionen ersetzen :

$$A_{\alpha} |\chi^a(Q_+)|^2 = \sqrt{\frac{\alpha\beta}{\pi}} \exp(-\alpha\beta Q_+^2) \quad (4.22)$$

wobei $\beta = \frac{1}{\kappa T}$ und $H^2 \alpha \beta = 4 \ln 2$ ist, wenn H die Halbwertsbreite angibt. Damit erhält man für die Bandenform den Ausdruck

$$f_{1 \rightarrow i}(\bar{E}) = K_i \sqrt{\frac{\alpha\beta}{\pi}} \int dQ \exp(-\alpha\beta Q_+^2) A_{\alpha} |\chi^a(Q_-)|^2 |Q_-|^2 [1 \rightarrow i] \delta(E_b(Q) - E_a - \bar{E}) \quad (4.23)$$

Die Energie des angeregten Zustands in Abhängigkeit von Q berechnen wir mit Hilfe der Störungsrechnung. Berücksichtigt man wieder nur $H_{EQ}^{(1)}$, so wird in erster Ordnung

$$E_b(Q) = E_b(0) + \sum_{ij} \langle \varphi_i^b | H_{EQ}^{(1)} | \varphi_j^b \rangle \quad (4.24)$$

wobei i, j die Nummern der entarteten Basisfunktionen von φ^b indizieren. Aus Paritätsgründen verschwinden alle Matrixelemente, in denen ungerade Schwingungen aus $H_{EQ}^{(1)}$ stehen. Durch die geraden Schwingungen wird dagegen φ^b im allgemeinen aufgespalten, und durch Q_1 die Energie E_b verschoben. Da optisch hier in keinem Fall eine solche Aufspaltung gesehen wird, soll der Einfluß aller geraden Schwingungen pauschal berücksichtigt werden :

$$\sum_{ij} \langle \varphi_i^b | H_{EQ} | \varphi_j^b \rangle = \sum_k Q_k^+ \sum_{ij} \langle \varphi_i^b | V_k^{(+)} | \varphi_j^b \rangle = S Q_+ \quad (4.25)$$

Mit der Abkürzung $E_0 = E_b(0) - E_a$ erhält die

δ -Funktion die Form

$$\delta(E_b(Q) - E_a - \bar{E}) = \delta(E_0 + S Q_+ - \bar{E}) \quad (4.26)$$

Die Integration über dQ_+ in (4.23) wird nun ausgeführt und ergibt :

$$f_{1 \rightarrow i}(\bar{E}) = K_i \sqrt{\frac{\alpha\beta}{\pi}} \exp\left(-\alpha\beta \frac{(\bar{E} - E_0)^2}{S^2}\right) \int dQ_- A_{\alpha} |\chi^a(Q_-)|^2 |Q_-|^2 [1 \rightarrow i] \quad (4.27)$$

In dieser Näherung erhält man für die Absorptionsbande eine Gaußkurve, deren Amplitude im wesentlichen durch das Integral

über dQ_- bestimmt wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Q_- wird wiederum nach Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen in O_h entwickelt gemäß :

$$A_{v_a} | \chi^a(Q_-) |^2 = \sum_{k,l} R_k(|Q_-|) \gamma_{\Gamma_k}^l u_l^k \quad (4.28)$$

Dabei ist der Radialteil R_k für jede Darstellung Γ_k nur noch von $|Q_-|$ abhängig.

Im ungestörten Fall muß sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wie Γ_1 transformieren, so daß dann gilt :

$$A_{v_a} | \chi^a(Q_-) |^2 = R_{10} \gamma_{\Gamma_1} u^1 \quad (4.29)$$

Allgemein bekommt das Integral bei Verwendung von (4.28)

die Form

$$\int dQ_- \left(\sum_{k,l} R_k(|Q_-|) \gamma_{\Gamma_k}^l u_l^k |Q_-|^2 \right) \left(\sum_{k,l} \alpha_{\Gamma_k}^l(i|P) u_l^k \right) \quad (4.30)$$

Die Integration über die Winkel- und Radialanteile kann nun getrennt ausgeführt werden. Mit der Abkürzung

$$\int d|Q_-| R_k(|Q_-|) |Q_-|^2 = \langle Q_-^2 \rangle_k \quad (4.31)$$

und bei Beachtung der Orthonormalität der u_l^k erhält man schließlich statt (4.30)

$$\sum_k \langle Q_-^2 \rangle_k B^k \quad (4.32)$$

Dabei stellen die B^k die Ergebnisse der Summation über die verschiedenen Basisfunktionen der Darstellung Γ_k dar :

$$B^k = \sum_l \gamma_{\Gamma_k}^l \alpha_{\Gamma_k}^l(i|P) \quad (4.33)$$

Sie hängen von der Symmetrie des angeregten Zustands, sowie von der Feldrichtung und der Polarisationsrichtung ab und können den Tabellen ¹¹⁾ entnommen werden.

Damit wird die Form der Absorptionsbande endgültig durch den folgenden Ausdruck bestimmt :

$$f_{i \rightarrow i}(E) = K_i \sum_k \langle Q_-^2 \rangle_k B^k \cdot \sqrt{\frac{a_+ \beta}{\pi}} \exp \left(-a_+ \beta \frac{(E - E_0)^2}{S^2} \right) \quad (4.34)$$

Die Oszillatorenstärke wird proportional zu

$$\int f_{1 \rightarrow i}(\epsilon) d\epsilon = K_i \sum_k \langle Q^2 \rangle_k B^k \quad (4.35)$$

Im ungestörten Fall gilt für beide Beziehungen die Vereinfachung gemäß Gleichung (4.29) .

In speziellen Fällen ist natürlich zu untersuchen, ob alle hier durchgeführten Näherungen aufrecht erhalten werden können.

4.4 Der Einfluß der Störung

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes $\underline{F}_a$ an einen Kristall tritt im allgemeinen an einer Stelle $\underline{R}$ im Inneren des Kristalles das Feld

$$\underline{F}_i = \hat{G}(\underline{R})\underline{F}_a \quad \text{auf.}$$

Bei Kristallen mit O_h -Symmetrie enthält der Tensor nur eine Komponente $G(\underline{R})$ und da diese hier wiederum nur an äquivalenten Orten, nämlich denen der Störionen, betrachtet wird, erhält man einfach :

$$\underline{F}_i = G\underline{F}_a \quad (4.36)$$

Die Größe des Feldkorrekturfaktors G wird in der Literatur auf verschiedene Weisen hergeleitet. Einmal kann man die Feldstärke berechnen, die im Inneren eines Lochs im Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ herrscht. Dann erhält man die Lorentzkorrektur

$$G = \frac{\epsilon + 2}{3} \quad (4.37)$$

Zum anderen kann in einer weitergehenden Theorie berücksichtigt werden, daß sich in dem gedachten Loch polarisierbare Materie befindet, von der eine Rückwirkung auf die Umgebung ausgeht. Dadurch wird G zu etwas kleineren Werten korrigiert.

Mahan ¹⁴⁾ leitet so eine Formel der Form

$$G = \frac{\epsilon + 2}{3} (1 - \alpha(\alpha - \alpha') g) \quad (4.38)$$

her, in der α und α' die gesamten Polarisierbarkeiten der Wirtskristallionen bzw. des Störions sind, und g eine Summe über alle Dipol-Dipol Wechselwirkungen enthält. Schließlich wird von Flügge ¹⁵⁾ unter ähnlichen Voraussetzungen wie bei Lorentz der Korrekturfaktor errechnet zu

$$G = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \quad (4.39)$$

Der Einfachheit halber wird in der vorliegenden Arbeit der Faktor G stets unterdrückt und für F die außen angelegte Feldstärke eingesetzt. Die angegebenen Werte von F am Ort des Zentrums sind daher mit einem Faktor G zu multiplizieren bzw. die gemessenen Dipolmomente durch G zu dividieren. Für Abschätzungen kann bei den Alkalihalogeniden

$$G = 2,0 \pm 0,5 \quad \text{angenommen werden.}$$

Der Störoperator (4.8) besteht aus zwei Anteilen, von denen der Starkeffektor nur auf die elektronischen Wellenfunktionen und der andere Term nur auf die Schwingungswellenfunktionen wirkt. Für die Absorptionsbande nach (4.13) heißt das beispielsweise, daß durch den ersten nur $|M_{ba}(Q)|^2$, durch den zweiten nur $A_a \sum_b |K^b(Q) X^a(Q)|^2$ verändert wird. Die Behandlung des reinen Starkeffekts ist in der Arbeit von Gebhardt und Mohler ¹⁶⁾ mit Hilfe der Störungsrechnung durchgeführt. Man erhält richtungsabhängige aber temperaturunabhängige Oszillatorenstärkenänderungen, aus denen die Symmetrie der Übergänge bestimmt werden kann. Auch Energieverschiebungen

können erklärt werden. Beide Effekte sind proportional zum Quadrat der am Ort des Ions herrschenden Feldstärke.

Zur Behandlung des zweiten Terms muß gemäß (4.27)

$A_{\alpha} |\chi^{\alpha}(Q)|^2$ gebildet werden, wobei der Index F darauf hinweist, daß die Schwingungswellenfunktionen bei angelegtem Feld zu nehmen sind. Da der Einfluß des Feldes auf die $\chi^{\alpha}(Q)$ wesentlich modellabhängig ist, soll hier anders vorgegangen werden. Der Ausdruck $A_{\alpha} |\chi^{\alpha}(Q)|^2$ gibt nämlich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Q_{-} an, die sich ohne Feld wie Γ_1 in O_h transformiert. Entsprechend muß sie sich bei Feld in $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 111 \rangle$ -Richtung wie Γ_1 in C_{4v} bzw. C_{2v} oder C_{3v} transformieren. Dann läßt sich $A_{\alpha} |\chi^{\alpha}(Q)|^2$ entwickeln, wie in (4.28) angegeben ist. Im Gegensatz zu (4.29) treten jetzt auch Anteile auf, die sich in O_h wie Γ_4^{-} , Γ_3^{+} , und Γ_5^{+} transformieren. Bei der folgenden Integration über die Winkelabhängigkeit von (4.30) liefern die Γ_4^{-} -Anteile aber keinen Beitrag, weil in der Entwicklung der $[1 \rightarrow i]$, (4.19), nur gerade Funktionen vorkommen. Die Veränderungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit gerader Parität werden durch das elektrische Feld aber erst in zweiter Näherung verursacht. Daher sind auch die durch den zweiten Term von H_{St} hervorgerufenen beobachtbaren Effekte proportional zum Quadrat der am Ort des Ions herrschenden Feldstärke. Bei angelegtem Feld erhält die Absorptionsbande jetzt statt: (4.34) die Form :

$$I_{1 \rightarrow i}(E) \Big|_F = K_i \sum_k \langle Q^2 \rangle_k B^k \cdot \sqrt{\frac{a_k \beta}{\pi}} \exp \left(-a_k \beta \frac{(E - E_0)^2}{S^2} \right) \quad (4.40)$$

Für die gemessenen Kurven

$$\Delta K(E) = L \left\{ f_{1 \rightarrow i}(E) \right\}_F - L \left\{ f_{1 \rightarrow i}(E) \right\}_0 \quad (4.41)$$

ergibt sich

$$\Delta K(E) = L K_i \sqrt{\frac{\alpha_s \beta}{\pi}} \exp \left[-\alpha_s \beta \frac{(E-E_0)^2}{S^2} \right] \left\{ \left(\langle Q^2 \rangle_{1|F} - \langle Q^2 \rangle_{1|0} \right) B^1 + \langle Q^2 \rangle_{3|F} B^3 + \langle Q^2 \rangle_{1|F} B^5 \right\} \quad (4.42)$$

$\Delta K/K$ wird damit

$$\frac{\Delta K}{K} = A^1 \frac{B^1}{B^1} + A^3 \frac{B^3}{B^1} + A^5 \frac{B^5}{B^1} \quad (4.43)$$

mit

$$A^k = \frac{\langle Q^2 \rangle_{k|F} - \langle Q^2 \rangle_{k|0}}{\langle Q^2 \rangle_{1|0}} \quad (4.44)$$

In dieser Näherung liefern alle Anteile der Aufenthaltswahrscheinlichkeit Absorptionsänderungen, die proportional zur Absorption sind. Es können daher keine Energieverschiebungen erklärt werden. Von der Feldstärke hängen alle Effekte quadratisch ab, da stets gilt $\langle Q^2 \rangle_{k|F} \sim F^2$.

4.5 Der Off-Center Effekt

Bei der Untersuchung von Fremdlionen-Störstellen in Alkali-halogenidkristallen findet man, daß in einigen Fällen solche Ionen sich nicht an den normalen Gitterplätzen im Zentrum der sie umgebenden sechs nächsten Nachbarn befinden. Ein solches "off-center" Verhalten wird an KCl:Li^+ , RbBr:Ag^- , RbCl:Ag^+ , KCl:Cu^0 und KCl:Cu^+ mittels des elektrokolorischen Effektes, der Ultraschallabsorption, der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke im Ultraviolett, Elektronenspinresonanzmessungen oder durch die Umbesetzung der Ionen zwischen äquivalenten Lagen im elektrischen Feld experimentell nachgewiesen ^{4,17,18,19,20}). Berechnungen des Potentialverlaufs, welche die Ionenabstoßung, die Coulombwechselwirkung der Ionen und die van der Waalskräfte in der Umgebung berücksichtigen, können die Meßergebnisse befriedigend erklären ²¹), vermitteln jedoch keinen zusammenhängenden Überblick. Kristoffel und Zavt ²²) berechnen die Stabilität der on-center Position eines Störions mit Hilfe einer Greenfunktions-Technik. Um allgemeine Aussagen über die möglichen Phänomene zu erhalten, wählen wir hier eine andere Beschreibungsform.

Das "off-center" Verhalten stellt eine besondere Form der Elektron-Gitter Wechselwirkung dar. Wir wollen daher wie bei der Beschreibung des Jahn-Teller Effektes (JTE) vorgehen und nennen dieses Verhalten in der vorliegenden Arbeit "Off-Center Effekt". Es sei aber schon hier darauf hingewiesen, daß dieser Name etwas irreführend ist, da der Effekt keineswegs nur an Farbzentren auftritt, sondern auch die Gitterstruktur undotierter Einkristalle beeinflussen kann.

Um beide Effekte besser gegeneinander abzugrenzen, soll im Folgenden der JTE noch einmal kurz beschrieben werden. Dazu geht man von der Untersuchung der potentiellen Energie des Störions in Abhängigkeit von den Schalenvektoren Q aus.

Diese Energie setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie $\sum_i \alpha_i Q_i^2$ (in harmonischer Näherung)

und der Rückwirkung von der Veränderung der elektronischen Energie durch die Schwingung

$$\langle \varphi | H_{EQ}^{(1)} | \varphi \rangle$$

Werden die Q_i um die tatsächlich vorhandenen Minima entwickelt, so sind die Beiträge des zweiten Terms in den α_i des ersten bereits berücksichtigt, der dann eine effektive potentielle Energie darstellt ²³⁾. Da hier die Minima erst gesucht werden sollen, gilt dagegen :

$$E_{pot}(Q) = \sum_i \alpha_i Q_i^2 + \sum_i Q_i \langle \varphi | V_i | \varphi \rangle \quad (4.45)$$

Aus Paritätsgründen verschwinden im zweiten Term alle Matrixelemente, die V_i^- enthalten. Für die Summanden mit V_i^+ unterscheidet man zwei Fälle :

1.) Der elektronische Zustand φ ist nicht entartet. Nur

der Summand $Q_1 \langle \varphi | V_1^+ | \varphi \rangle$ liefert einen Beitrag, d.h. das Zentrum behält seine Symmetrie bei.

2.) Der elektronische Zustand φ ist entartet. Dann gibt es

eine Schwingung $Q_i^+ \neq Q_j^+$, welche die entarteten Basisfunktionen aufspaltet. Die Aufspaltung ist linear in Q_i^+ .

Damit wird für den jeweils energetisch tiefsten Zustand

$$E_{pot}(Q) = \sum_i \alpha_i Q_i^2 - \beta Q_j^+ \quad , \quad \beta > 0 \quad (4.46)$$

Für kleine Q_i^+ überwiegt stets der lineare Anteil, d.h. das Potentialminimum wird verschoben, und die Symmetrie erniedrigt. Man kommt so zu den Aussagen des Jahn-Teller Theorems, welches wir für O_h -Symmetrie wie folgt formulieren :

Befindet sich ein Zentrum in einem entarteten elektronischen Zustand, so tritt eine Verzerrung der Umgebung ein, die gerade Parität hat. Je nach dem Verhältnis der dabei auftretenden Energieabsenkung zur Energie der Nullpunktsschwingung unterscheidet man den statischen und den dynamischen JTE.

Bei dieser Rechnung ist konsequent nur die 1. Ordnung der Störungstheorie betrachtet worden. Wir wollen jetzt auch die ungeraden Schwingungen berücksichtigen und nehmen daher nun die Beiträge 2. Ordnung mit.

$H_{EQ}^{(2)}$ kann nicht mehr vernachlässigt werden. Damit wird bis zur zweiten Ordnung

$$\bar{E}_{pot}(Q) = \sum_i \alpha_i Q_i^2 + \langle \varphi | H_{EQ}^{(1)} | \varphi \rangle + \sum_{\psi} \langle \varphi | H_{EQ}^{(1)} | \psi \rangle \langle \psi | H_{EQ}^{(1)+} | \varphi \rangle + \langle \varphi | H_{EQ}^{(2)} | \varphi \rangle \quad (4.47)$$

Ist φ ein nicht entarteter Grundzustand (Γ_1^+), so wird aus Symmetriegründen

$$\begin{aligned} \bar{E}_{pot}(Q) &= \sum_i \alpha_i Q_i^2 + Q_1 \langle \varphi | V_1^+ | \varphi \rangle + \sum_i Q_i^2 \langle \varphi | (V_i^2 + V_{ii}) | \varphi \rangle \\ &= Q_1 \langle \varphi | V_1^+ | \varphi \rangle + \sum_i (\alpha_i - \beta_i) Q_i^2 \end{aligned} \quad (4.48)$$

Dabei ist $-\beta_i = \langle \varphi | V_i^2 + V_{ii} | \varphi \rangle < 0$ für alle i .

Wir nehmen jetzt weiter an, daß $\alpha_i - \beta_i > 0$ für alle Q_+ gilt, und betrachten im Folgenden nur noch $E_{pot}(Q_-)$:

$$E_{pot}(Q_-) = (\alpha_- - \beta_-) |Q_-|^2 \quad (4.49)$$

Aus Gleichung (4.49) folgen direkt die wesentlichen Eigenschaften des Off-Center Effektes und seine Unterschiede zum JTE. Sie beruhen einmal darauf, daß ungerade Gitterverzerrungen

auftreten können, und zum anderen auf der quadratischen Abhängigkeit der Energieabsenkung von den Schalenvektoren. Durch eine Auslenkung ungerader Parität kann in der Gitterzelle ein elektrisches Dipolmoment hervorgerufen werden. Bei starker Wechselwirkung zwischen benachbarten Dipolen führt der Off-Center Effekt dann zur Bildung ferroelektrischer Kristalle; beispielsweise bei undotierten Einkristallen, an denen der Effekt auftritt, oder bei hohen Störstellenkonzentrationen.

Aus der quadratischen Abhängigkeit folgen :

- a) eine Temperaturabhängigkeit des effektiven Potentials und
- b) verschiedene Erscheinungsformen des Off-Center Effektes.

Zu a) Falls $\beta > \alpha$ gilt, folgt aus Gleichung (4.49) , daß das Zentrum in Bezug auf Q_- in harmonischer Näherung instabil ist. Daher müssen die anharmonischen Terme aus H_Q berücksichtigt werden. Sie haben die Form :

$$\sum_{ijk} \alpha_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{ijkl} \alpha_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l \quad (4.50)$$

Bestimmte Gruppen dieser Summanden liefern für die Q_- - Schwingungen charakteristische Beiträge, die nun beschrieben werden. Dazu gehen wir wieder davon aus, daß die Kopplung zwischen verschiedenen Schwingungen klein ist. Wir betrachten also alle Summanden als klein, die ein Q_j ($j \neq x, y, z$) nur linear enthalten, da für das zeitliche Mittel $\langle Q_j \rangle = 0$ gilt.

Für große $|Q_-|$ überwiegt der Ausdruck $\sum_{\substack{i=x,y,z \\ j=x,y,z}} \alpha_{ijj} (Q_i)^2 (Q_j)^2 = \zeta_- |Q_-|^4 + \eta \sum_{i \neq j} (Q_i)^2 (Q_j)^2$ alle harmonischen Anteile des Potentials und kann daher das Zentrum im Gitter stabilisieren. Ist $\eta > 0$, so werden die Auslenkungen in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen am größten, wird dagegen $\eta < 0$, so werden die in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen bevorzugt.

Wir nehmen an, daß die Potentiale für alle anderen Schwingungen annähernd harmonisch sind. Dann können wir den Term

$$\sum_{\substack{i=x,y,z \\ j \neq x,y,z}} \alpha_{iij} (Q_i)^2 (Q_j)^2 \quad \text{umformen gemäß :}$$

$$\sum_{i,j} \alpha_{iij} (Q_i)^2 (Q_j)^2 = \gamma_-(T) |Q_-|^2 \sim |Q_-|^2 \sum_{j \neq x,y,z} \langle E_j(T) \rangle \quad (4.51)$$

Hier bedeutet $\langle E_j(T) \rangle$ die mittlere Energie der Schwingung Q_j bei der Temperatur T . Diese Terme liefern also Beiträge zum harmonischen Potential von Q_- , die aber mit der Temperatur monoton - im einfachsten Falle linear - anwachsen.

Die Terme dritter Ordnung enthalten nur den einen reinrassigen Summanden $\alpha_{111} Q_1^3$. Mit zunehmender Temperatur wird dadurch der Erwartungswert von Q_1 verschoben. Im Gegensatz zu den Erwartungswerten für alle anderen Q_j gilt also hier

$\langle Q_1(T) \rangle \neq 0$ für $T \neq 0$. Diese Verschiebung beschreibt gerade die temperaturabhängige Ausdehnung der Gitterzelle.

Damit liefert auch der Ausdruck $\sum_{i=x,y,z} \alpha_{1ii} Q_1 (Q_i)^2 = -\gamma_-(T) |Q_-|^2$ einen Beitrag zum harmonischen Potential von Q_- .

Die übrigen Summanden vierter und dritter Ordnung können im Mittel zur potentiellen Energie nur beitragen, wenn zwischen verschiedenen Schwingungen feste Frequenz- und Phasenkopplungen bestehen. Positiv ausgedrückt erzwingen sie solche Kopplungen, wenn die dadurch erzielten Energieabsenkungen hinreichend groß sind. Dann können Potentialminima in beliebigen Richtungen der Gitterzelle auftreten. In einem Potential der Form

$-|Q_-|^2 + |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{i \neq j} (Q_i)^2 (Q_j)^2$ befinden sie sich dagegen stets in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen oder in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen.

Für die potentielle Energie haben wir jetzt insgesamt folgenden Ausdruck gefunden :

$$E_{pot}(Q_-) = [\alpha_- - \beta_- + \gamma_-(T) - \delta_-(T)] |Q_-|^2 + \xi_- |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{i,j} (q_i^-)^2 (q_j^-)^2 \quad (4.52)$$

Nach der Grüneisen Beziehung ist der Volumenausdehnungskoeffizient proportional zur spezifischen Wärme C_V . Dann wächst $\delta_-(T)$ für kleine T mit T^4 und wird für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur proportional zu T . Je nach den Verhältnissen von $\alpha_- : \beta_- : \gamma_- : \delta_-$ kann so die Temperaturabhängigkeit des Potentials recht unterschiedliche Formen annehmen. Eventuell kann das von Miyake und Hoshino ²⁴⁾ gefundene "off-center" Verhalten der Cu^+ -Ionen in CuJ für Temperaturen oberhalb von 642°K durch die zunehmende Ausdehnung des Gitters erklärt werden. Für 642°K müßte dann gerade der Koeffizient des harmonischen Anteils verschwinden, d.h. δ_- wird groß, und γ_- ist dagegen zu vernachlässigen.

Da wir vor allem Messungen bei tiefen Temperaturen diskutieren wollen, soll hier δ_- als klein gegen γ_- angesehen werden.

Zur Diskussion von b) gehen wir also von folgender Abhängigkeit der potentiellen Energie von Q_- aus :

$$\bar{E}_{pot}(Q_-) = [\alpha_- - \beta_- + \gamma_-(T)] |Q_-|^2 + \xi_- |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{\substack{i,j \\ i,j=x,y,z}} (q_i^-)^2 (q_j^-)^2 \quad (4.53)$$

Es werden die folgenden vier Fälle unterschieden :

- I. $\beta_- \gg \alpha_- + \gamma_-(T)$ für alle experimentell erreichbaren T . Das Zentrum verhält sich analog zum statischen JTE.
- II. $\beta_- > \alpha_- + \gamma_-(0)$ Jedoch ist jetzt auch $\beta_- < \alpha_- + \gamma_-(T)$ bei höheren Temperaturen erreichbar. Als T_c definieren wir die Temperatur, für die $\beta_- = \alpha_- + \gamma_-(T_c)$ gilt.

- III. $\beta \approx \alpha + \gamma(0)$ Das Potential ist jetzt biquadratisch.
 IV. $\beta < \alpha + \gamma(0)$ Es liegt eine "on-center" Störstelle mit weicher harmonischer Feder vor.

Die speziellen Eigenschaften der Zentren in diesen vier Fällen werden erläutert, und insbesondere können die interessanteren Fälle I., II. und III. anhand der durchgeführten Messungen diskutiert werden.

Zu Fall I. : Es liegen durch Potentialbarrieren der Höhe H deutlich getrennte off-center Potentialmulden vor, in denen das Ion mit der Frequenz ω_0 schwingt. Wenn $H \gg \hbar \omega_0$ gilt, kann für die Übergangswahrscheinlichkeiten eines Ions aus einer in eine benachbarte Lage gesetzt werden :

$$W = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-H/kT} \quad (4.54)$$

Bezeichnet μ_i das Dipolmoment des Zentrums, für den Fall daß sich das Störion im i -ten Potentialtopf befindet, so werden die Energien der unterschiedlichen Lagen bei Anlegen eines Feldes um $\mu_i F$ geändert. Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit w groß genug ist, können durch das Feld Umbesetzungen hervorgerufen werden.

Zur Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion eines Zentrums bieten sich je nach Stärke der Elektron-Gitter Wechselwirkung zwei Ausgangspunkte an. Bei schwacher und mittlerer Wechselwirkung geht man von dem Satz der elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_j(\tau, 0)$ aus. Für beliebige Q erhält man daraus die Wellenfunktionen

$$\varphi^k(\tau, Q) = \sum_j a_j^k(Q) \varphi_j(\tau, 0) \quad , \quad (4.55)$$

und am Ort des i -ten Potentialminimums Q_{-i} :

$$\varphi_i^k = \varphi^k(\tau, Q_{-i}) = \sum_j a_j^k(Q_{-i}) \varphi_j(\tau, 0)$$

Für die φ_i^k soll etwa gelten

$$\langle \varphi_i^k | \varphi_i^k \rangle = \sum_j a_j^k(Q_i)^* a_j^k(Q_{-i}) > 0,5 \quad , \quad (4.56)$$

d.h. die off-center Lage des Ions beeinflußt die Wellenfunktionen nicht wesentlich.

Ist die Wechselwirkung dagegen sehr stark, so geht man von den lageentarteten Funktionen $\varphi_i^k(\tau, Q_i)$ aus, für die gerade gilt

$$\langle \varphi_i^k | \varphi_i^k \rangle = \delta_{ii} \quad . \quad (4.57)$$

Für beliebige Q_+ und Q_- aus der Umgebung von Q_{-i} werden daraus die folgenden Funktionen gebildet :

$$\varphi_i^k(\tau, Q) = \sum_j a_j^k(Q) \varphi_i^k(\tau, Q_{-i}) \quad (4.58)$$

Die Gesamtwellenfunktionen haben die Form :

$$\Psi_i^k = \chi_i(Q) \varphi_i^k(\tau, Q) \quad \text{bzw.} \quad (4.59)$$

$$\Psi_i^k = \chi_i(Q) \varphi_i^k(\tau, Q) \quad , \quad (4.60)$$

wobei $\chi_i(Q)$ die Schwingungswellenfunktion in der i-ten Potentialmulde ist. (Die zugehörige Anregungsquantenzahl ist weggelassen.) Für beide Sätze von Gesamtwellenfunktionen gilt im Falle hoher Potentialbarrieren $\langle \Psi_i^k | \Psi_j^k \rangle = \delta_{ij}$, da $\langle \chi_i(Q) | \chi_j(Q) \rangle = \delta_{ij}$ ist. Dann ist die Born Oppenheimer Näherung erfüllt und damit die Theorie von Abschnitt 4.3 anwendbar. Da im Schwingungsgrundzustand $\chi_i(Q)$ am Ort des Minimums der potentiellen Energie Q_{-i} ein Maximum hat, entwickelt man die $\varphi_i^k(\tau, Q)$ um diesen Wert von Q . Die elektronischen Wellenfunktionen transformieren sich dann wie die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Untergruppe von O_h bei Q_{-i} ; bei Potentialmulden in den $\langle 111 \rangle$ - Richtungen also nach C_{3v} .

Entsprechend der Höhe der Potentialbarrieren ist die Temperaturabhängigkeit $\langle Q^2(T) \rangle$ gering. Es treten jedoch zwei Effekte auf, die einander entgegen wirken. Das temperaturabhängige Potential führt dazu, daß das Minimum von $E_{\text{pot}}(Q_-)$ zu kleineren $|Q_-|$ verschoben wird. Liegen die Minima in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, so ist

$$|Q_{x_i}| = |Q_{y_i}| = |Q_{z_i}| = \frac{|Q_-|}{\sqrt{3}} \quad (4.61)$$

und man erhält $|Q_-|^2(T) = \frac{(\beta_- - \alpha_-)}{2(\xi_- + \eta_-)} \left(1 - \frac{\delta(T)}{\beta_- - \alpha_-}\right)$ (4.62)

Dagegen führt die Besetzung höherer Schwingungszustände im off-center Potentialtopf mit zunehmender Temperatur zu einer Vergrößerung von $\langle q^2 \rangle$, wenn $q = Q_- - Q_{-i}$ ist. Insgesamt wird dann

$$\langle Q^2(T) \rangle = \langle (Q_{-i} + q)^2 \rangle = |Q_{-i}|^2(T) + \langle q^2(T) \rangle \quad (4.63)$$

Da beide Terme in erster Näherung linear von T abhängen, können sie sich gegenseitig aufheben. In diesem Fall ist gemäß (4.35) die Oszillatorenstärke konstant.

Zu Fall II. : Anschaulich erhält man diesen Fall aus Fall I., indem man den sphärischen Potentialberg $[\alpha_- - \beta_- + \delta(T)]|Q_-|^2$ im Potential vierter Ordnung $\xi_-|Q_-|^4 + \eta_- \sum_{i,j} \bar{Q}_{-i}^2(Q_j)^2$, das wir uns hier kastenartig vorstellen wollen, kleiner und kleiner werden läßt. Bei der Temperatur T_c liegt schließlich nur noch das kastenartige Potential vor. Das bedeutet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Störionen mit zunehmender Temperatur immer weniger gut als an festen off-center Lagen lokalisiert angesehen werden kann. Stattdessen wächst sie zwischen benachbarten Lagen, so daß man sich die Störionen etwa in "Röhren" längs Würfelkanten vorstellen kann, d.h. zwischen den $\langle 111 \rangle$ - und den $\langle 110 \rangle$ -Lagen. Diese "Röhren" verbreitern sich mit

wachsender Temperatur, so daß schließlich der ganze "Kasten" ausgefüllt ist.

Die vorher angegebenen Ausgangspunkte für die Gesamtwellenfunktion bei mittlerer und starker Elektron-Gitter Wechselwirkung (4.59) und (4.60) führen zu unterschiedlichen

Konsequenzen, da jetzt $\langle \chi_i(q) | \chi_{i'}(q) \rangle \neq \delta_{ii'}$

ist. Für die Gesamtwellenfunktionen müssen daher hier folgende Ansätze gemacht werden :

$$\psi^k = \sum_i a_{ij}^k \chi_i = \psi^k \sum_j b_{ij}^k \chi_i = \tilde{\chi}_j(q) \varphi^k(r, q) \quad (4.64)$$

für mittlere und schwache, bzw.

$$\psi^k = \sum_i b_{ij}^k \psi_i^k = \sum_i b_{ij}^k \chi_i(q) \varphi_i^k(r, q) \quad (4.65)$$

für sehr starke Wechselwirkung. Für eine Funktion der Form (4.65) ist jedoch die Born Oppenheimer Näherung nicht mehr erfüllt, so daß die Theorie von Abschnitt 4.3 dafür nicht anwendbar ist.

Da der erste angeregte Zustand mehr als 4 eV über dem Grundzustand liegt, kann für den elektronischen Grundzustand stets mit einer Funktion der Form (4.64) gerechnet werden. Auch für die angeregten Zustände der hier betrachteten Zentren erscheint die Form (4.64) plausibler, und zwar aus folgenden Gründen :

1. Die Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen ist groß gegen die Auslenkung des Zentralions, deshalb erscheint ein großer Überlapp $\langle \psi_i^k | \psi_{i'}^k \rangle$ wahrscheinlicher. Bei großem Überlapp sind jedoch Funktionen der Form (4.64) angemessen.
2. In (4.65) sind für jedes k solche Zustände enthalten, für die der Übergang in bezug auf die Symmetrie vollständig erlaubt ist. Bei kleinem Überlapp $\langle \psi_i^k | \psi_{i'}^k \rangle$ ist nun die energetische Aufspaltung der $\psi_{ij}^k, \psi_{ij'}^k$ kleiner als die optische Auflösung, so daß alle beobachteten Banden zu erlaubten Über-

gängen gehören müßten, was im Widerspruch zum Experiment steht. Wir nehmen daher einen großen Üblapp der φ_i^h an, so daß die Born Oppenheimer Näherung auch für die Anregungszustände erfüllt ist. Dann gelten für die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke wieder (4.35) und (4.62). Da nach Definition von Fall II. jetzt aber $\beta_- - \alpha_-$ kleiner ist als in Fall I., nimmt die Oszillatorenstärke für $T < T_c$ mit wachsender Temperatur linear ab. Für $T \sim T_c$ geht Fall II. in den Fall III. über. Wie unten gezeigt wird, wächst dann die Oszillatorenstärke für $T > T_c$ proportional zu

$$\langle Q^2 \rangle \sim \sqrt{T} \quad (4.66)$$

Zu Fall III.: Das Potential hat jetzt die Form

$$E_{\text{pot}}(Q_-) = \zeta_- |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{i,j} (Q_i^-)^2 (Q_j^-)^2 + (f(T) - f(0)) |Q_-|^2 \quad (4.67)$$

und die Gesamtwellenfunktionen können gemäß (4.64) gewählt werden. Da für kleine T der zweite Beitrag in (4.67) verschwindet, für große T der Hauptbeitrag zur Oszillatorenstärke von den großen $|Q_-|$ herrührt, die vor allem durch den ersten Term beeinflusst werden, wird bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit nur der erste Term berücksichtigt. Für hohe Anregungszustände ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Oszillators Q_- nur in den Bereichen groß, für die

$$E_{\text{pot}}(Q_-) = \zeta_- |Q_-|^4 + \eta_- \sum (Q_i^-)^2 (Q_j^-)^2 = \langle E(Q_-) \rangle \quad \text{gilt.}$$

Nach dem Gleichverteilungssatz ²⁵⁾ wird $\langle E(Q_-) \rangle \sim T$.

Setzen wir ferner noch $\zeta_- \gg \eta_-$ voraus, so folgt für hohe

$$\text{Temperaturen} \quad \langle Q^2 \rangle \sim \sqrt{T} \quad (4.68)$$

Im Fall III. wächst die Oszillatorenstärke proportional zur Quadratwurzel der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der durch das elektrische Feld hervorgerufenen Veränderungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Q_- läßt sich grob abschätzen. Der Einfachheit halber wird der eindimensionale Fall betrachtet.

Wir nehmen an, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W(x)$ eines Oszillators mit der Energie E nur an seinen Umkehrpunkten x_1 , x_2 groß ist. Dann wird $\langle Q^2 \rangle_E = x_1^2 W_1 + x_2^2 W_2$. Ist das Potential $U(x)$ eine gerade Funktion von x , so gilt $W_1 = W_2$ und $x_1 = -x_2$, und für die Änderungen bei Anlegen des Feldes erhält man $\Delta W_1 = -\Delta W_2$ und näherungsweise $\Delta x_1 = \Delta x_2$. Für die Änderung von $\langle Q^2 \rangle_E$ ergibt sich damit :

$$\Delta \langle Q^2 \rangle_E = w_1 x_1 \Delta x_1 \left(\frac{\Delta x_1}{x_1} + 2 \frac{\Delta W_1}{W_1} \right) \quad (4.69)$$

Der Umkehrpunkt wird durch das elektrische Feld verschoben

um
$$\Delta x_1 = - \frac{e F x_1}{U_1'} \quad (4.70)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit kann mit Hilfe der quasi-klassischen Näherung in Abhängigkeit von der Steigung am Umkehrpunkt berechnet werden. Für diesen Zusammenhang ergibt sich :

$$W(U') \sim |U'|^{-1/2}, \text{ so daß } \frac{\Delta W}{W} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta |U'|}{|U'|} \text{ wird.} \quad (4.71)$$

Die durch das elektrische Feld hervorgerufene Veränderung der Steigung am neuen Umkehrpunkt beträgt

$$\Delta |U_1'| = eF + U_1'' \Delta x_1 = eF \left(1 - \frac{U_1'' x_1}{U_1'} \right) \quad (4.72)$$

Mit (4.70), (4.71) und (4.72) erhält man aus (4.69)

$$\Delta \langle Q^2 \rangle_E = - w_1 x_1 \Delta x_1 \frac{eF}{U_1'} \left(2 - \frac{U_1'' x_1}{U_1'} \right) \quad (4.73)$$

Ist das Potential eine homogene Funktion vom Grade n ,

so wird $\frac{U_1'' x_1}{U_1'} = n-1$. Das heißt, in Abhängigkeit von

n sollte sich das Vorzeichen von $\langle Q^2 \rangle_E$ ändern, und für

$n = 3$ müßte der Effekt gerade verschwinden.

Die Umkehrung des Vorzeichens tritt natürlich nicht auf, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmendem n die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Umkehrpunkt abnimmt, so daß die obige Näherung nicht mehr gültig ist. Im Kastenpotential, für $n \rightarrow \infty$, gilt für Niveaus hoher Energie natürlich auch $\Delta \langle Q^2 \rangle_E = 0$.

Wir können daher auch für das biquadratische Potential annehmen, daß $\langle Q^2 \rangle_E$ für große E nicht geändert wird. Für die Zustände niedriger Energie wird dagegen durch das Feld die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zum neuen Potentialminimum hin verschoben. E_0 sei die Energie des niedrigsten Zustands, für den $\Delta \langle Q^2 \rangle = 0$ gilt. Dann ist die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Oszillatorenstärkenänderung proportional zur Besetzung aller Zustände mit $E < E_0$. Man erhält :

$$\Delta \langle Q^2 \rangle = \frac{\int_0^{E_0} \Delta \langle Q^2 \rangle_E e^{-E/kT} dE}{\int_0^{E_0} e^{-E/kT} dE} = q_0 (1 - e^{-E_0/kT}) \quad (4.74)$$

Zu Fall IV. : Dieser Fall ist besonders einfach zu behandeln, wenn die Anteile vierter Ordnung aus (4.53) vernachlässigt werden können. Es liegt dann ein harmonisches Potential vor, das allerdings noch temperaturabhängig ist, falls für hohe Temperaturen $\gamma(T) \ll \alpha_- - \beta_-$ gilt.

Für große T wird dann

$$\langle Q^2(T) \rangle \sim \frac{T}{\alpha_- - \beta_- + \gamma(T)} \approx \frac{T}{\alpha_- - \beta_- + \gamma(0)} \left(1 - \frac{\gamma(T) - \gamma(0)}{\alpha_- - \beta_- + \gamma(0)} \right) \quad (4.75)$$

Die durch ein elektrisches Feld hervorgerufene Veränderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird in analoger Weise von der Temperatur abhängig : $\Delta \langle Q^2 \rangle \sim \frac{F}{\alpha_- - \beta_- + \gamma(T)}$ (4.76)

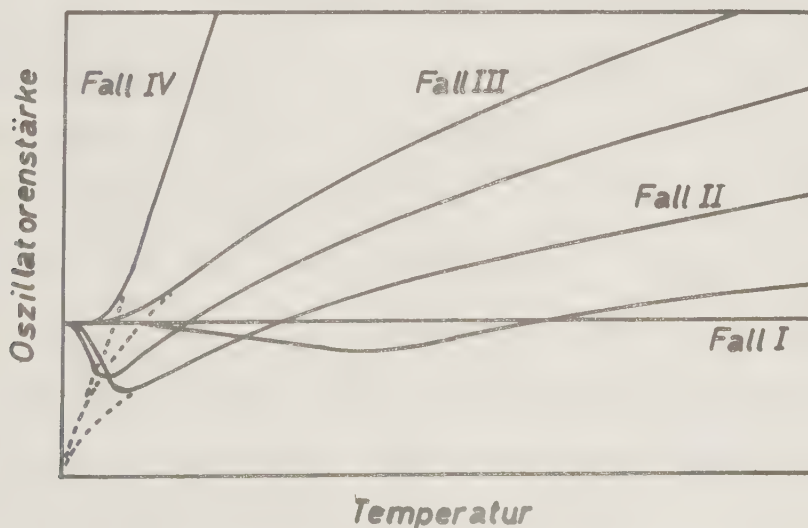
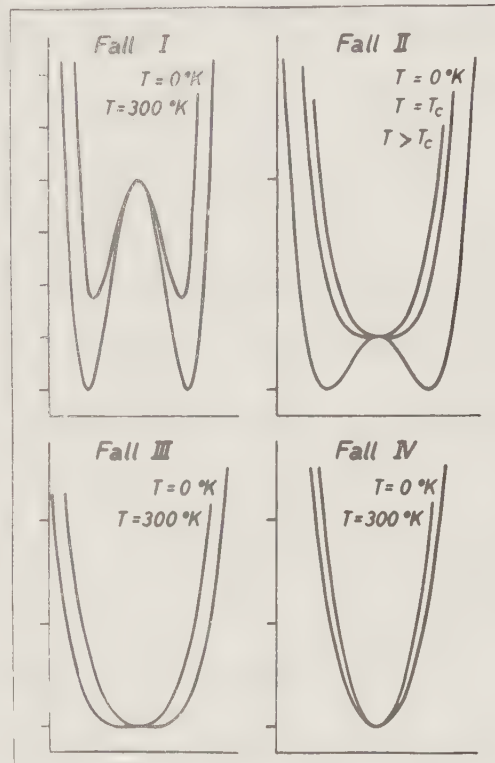
Kann dagegen $\gamma(T) \ll \alpha_- - \beta_-$ gesetzt werden, so gilt für hohe Temperaturen $\langle Q^2(T) \rangle \sim T$ und $\Delta \langle Q^2(T) \rangle = \text{const}$. (4.77)

Der durch das Feld verursachte Effekt hängt nicht mehr von der Temperatur ab.

Ein Überblick über die Potentiale in den verschiedenen Fällen des Off-Center Effektes und über die möglichen Temperaturabhängigkeiten in diesen Fällen ist in Fig. (19) dargestellt.

Fig.(19)

- a) Die Potentiale in den vier verschiedenen Fällen des Off-Center Effektes.
- b) Die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke in den verschiedenen Fällen des Off-Center Effektes.



4.6 Die elektronische Struktur

Die langwelligsten Absorptionsbanden von Cu^+ und Ag^+ in Alkalihalogenidkristallen werden Übergängen zwischen den Konfigurationen $d^{10} \rightarrow d^9s$ zugeordnet. Für die freien Ionen liegen die Cu^+ Niveaus im Mittel um 2,25 eV tiefer als die entsprechenden Ag^+ Terme. Beim Einbau in den Kristall ändern sich natürlich die Energien und Aufspaltungen der Niveaus, auffällig ist jedoch, daß der mittlere Abstand zwischen den Cu^+ - und den Ag^+ -Banden jetzt nur noch 1,02 eV beträgt. Diese unterschiedliche Energieverschiebung der Cu^+ und Ag^+ Terme beim Einbau in den Kristall kommt wahrscheinlich durch Bildung von Zentren-Wellenfunktionen (Störion und Umgebung) zustande, die für beide Störstellen ähnlich sind. Zur Zuordnung der Absorptionsbanden im Kristall müssen die Aufspaltungen durch die Coulombwechselwirkung, die Bildung von Molekülorbitalen mit den nächsten Nachbarn und die Spin-Bahn Wechselwirkung berücksichtigt werden. Alle drei sind bei den vorliegenden Zentren etwa von gleicher Größenordnung, so daß von vornherein kein eindeutiges Niveauschema angegeben werden kann. Man ist daher darauf angewiesen, empirische Daten zu Hilfe zu nehmen.

Die Coulombaufspaltung $C = {}^1D - {}^3D$ ist beim freien Cu^+ etwa 20% kleiner als beim freien Ag^+ ($C_{\text{Cu}} = 0,39 \text{ eV}$, $C_{\text{Ag}} = 0,47 \text{ eV}$). Über die Veränderung von C beim Einbau des Ions in den Kristall sind keine Angaben bekannt.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung $D_1 - D_3 = 5 \lambda$ ist beim freien Cu^+ etwa 55% kleiner als beim freien Ag^+ ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,052 \text{ eV}$, $\lambda_{\text{Ag}} = 0,116 \text{ eV}$). λ nimmt beim Einbau des Ions in einen

Kristall je nach Anzahl und Art der nächsten Nachbarn, sowie abhängig von der Gitterkonstanten, ab. Der Einfluß der nächsten Nachbarn auf die Lage der Energieniveaus, d.h. die Bildung von Molekülorbitalen bzw. die Kristallfeldaufspaltung, soll durch den Parameter $\Delta = E(\Gamma_5) - E(\Gamma_3)$ beschrieben werden.

Δ nimmt mit zunehmender Gitterkonstanten ab und verringert sich gemäß der spektrochemischen Reihe bei Ersetzung der nächsten Nachbarn von F^- über Cl^- und Br^- zu I^- .

Außerdem nimmt Δ beim Übergang von 4d Elektronen (Ag^+) auf 3d Elektronen um 40 - 80 % ab. Diese Abnahme müßte beim Vergleich der Zentren $NaCl:Cu^+$ mit $NaCl:Ag^+$ voll auftreten, wird bei $KCl:Ag^+$ aber durch die größere Gitterkonstante wieder teilweise kompensiert. Bei anorganischen Komplexen gilt etwa $1 \text{ eV} < \Delta < 4 \text{ eV}$. Da in den vorliegenden Kristallen die Ionenabstände meist größer sind, erscheinen hier kleinere Werte plausibler.

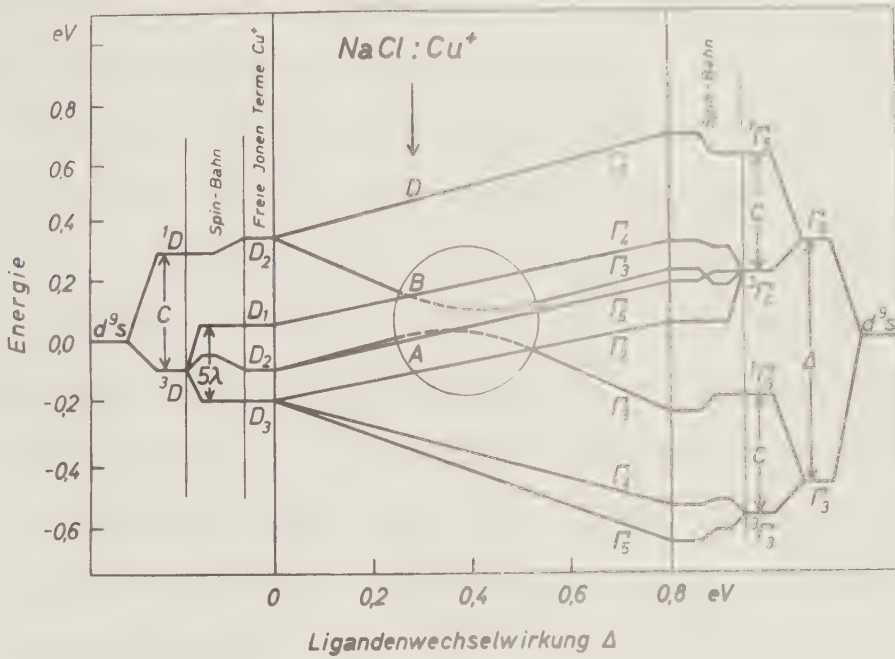
Eine qualitative Übersicht über die Aufspaltung der Terme einer d^9s Konfiguration in Abhängigkeit von Δ ist in Fig(20) angegeben. Daraus wird ersichtlich, daß die Abstoßung der beiden D_2 Terme durch die Spin-Bahn Wechselwirkung für die aus ihnen entstehenden Γ_3 - Terme durch die Wechselwirkung mit den Liganden rückgängig gemacht wird. Die daraus resultierende Annäherung der Γ_3 - Niveaus führt in dem durch den Kreis gekennzeichneten Bereich zu einer völligen Durchmischung beider Zustände und einer bestimmten minimalen Annäherung.

Schon aus diesem Bild erscheint eine Zuordnung der beobachteten Ag^+ - und Cu^+ - A,B und D-Banden zu den (Γ_3, Γ_5) -, Γ_3 - und Γ_5 -Niveaus vernünftig und entspricht auch den gemessenen Übergangssymmetrien für $KCl:Ag^+$ ¹⁶⁾ und $NaCl:Cu^+$ wie weiter unten gezeigt wird. Mit diesen Angaben erhält man für

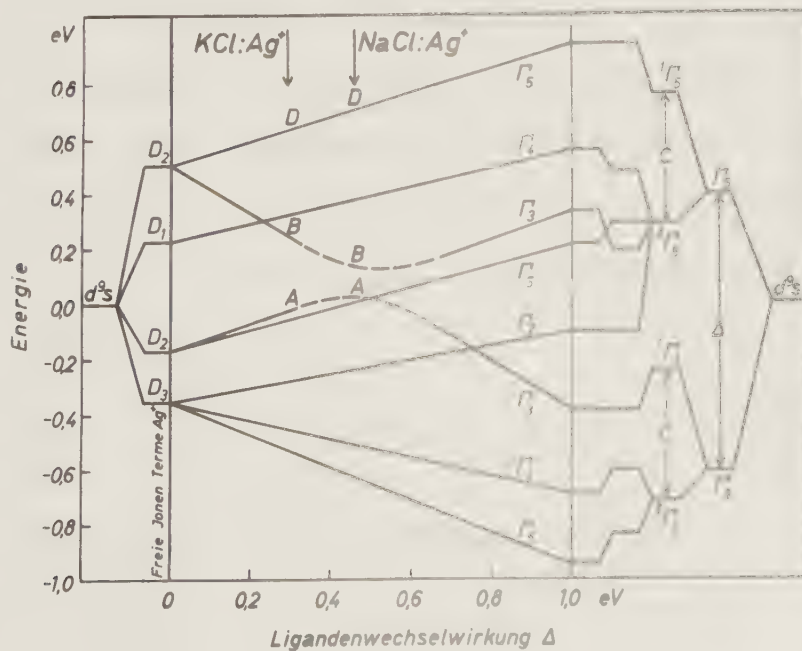
Δ einen Wert von ungefähr 0,28 eV für $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$, 0,46 eV für $\text{NaCl}:\text{Ag}^+$ und 0,30 eV für $\text{KCl}:\text{Ag}^+$. Das entspricht gut den oben genannten Verhältnissen.

Fig.(20) Die Aufspaltung einer d^9s Konfiguration im Ligandenfeld mit O_h -Symmetrie.

a) Für Cu^+ -Ionen



b) Für Ag^+ -Ionen



Außerdem erlaubt die Figur aber auch noch, einige Angaben über die Oszillatorenstärke zu machen. Die Oszillatorenstärken der Γ_5 -Niveaus der A- und D-Bande sollten für alle Δ etwa dasselbe Verhältnis haben wie beim freien Ion, während die Oszillatorenstärken der Γ_3 -Niveaus im kritischen Bereich ungefähr gleich sein sollten. Der niedrigste Γ_5 -Term erhält Oszillatorenstärke von der D-Bande nur für große Δ , er wird daher im Absorptionsspektrum nicht beobachtet. Die Γ_4 -Niveaus können über die Spin-Bahn Wechselwirkung Oszillatorenstärke nur von einem höheren Γ_4 -Term erhalten. Eventuell ist die C-Bande von Ag^+ in KCl und NaCl dem oberen Γ_4 -Term zuzuordnen. Außerdem kann mit dem Schema von Fig.(20) die Temperaturabhängigkeit der Energieverschiebung direkt erklärt werden. Mit zunehmender Temperatur wächst die Gitterkonstante, und daher nimmt Δ etwas ab. Dann muß $E(D) - E(B)$ abnehmen, $E(B) - E(A)$ dagegen zunehmen, so wie es durch die Absorptionsmessungen bestätigt wird.

Im Gegensatz zu der von Knox ²⁾ vorgeschlagenen Termerspaltung kann das hier angegebene Schema die experimentellen Daten gut beschreiben. Der Unterschied zwischen beiden Bildern besteht in der in Fig.(20) zugelassenen starken Annäherung der beiden Γ_3 -Terme. Es wird daher vorgeschlagen, zur Berechnung der Niveaus an Stelle der von Knox benutzten Matrix

$$\begin{pmatrix} \Gamma_3^+ (^3D_1) & \left(\begin{array}{cc} E(^1D) - \frac{3}{5}\Delta & \propto \lambda \\ \propto \lambda & E(^3D) + \lambda + \frac{2}{5}\Delta \end{array} \right) \\ \Gamma_3^+ (^1D_2) & \end{pmatrix} \quad (4.78)$$

eine Matrix der folgenden Form zu diagonalisieren.

$$\begin{pmatrix} \Gamma_3^+ (^3D_2) & \left(\begin{array}{cc} E(^3D_2) - \frac{3}{5}\Delta & \propto \Delta \cdot \lambda \\ \propto \Delta \cdot \lambda & E(^1D_2) + \frac{2}{5}\Delta \end{array} \right) \\ \Gamma_3^+ (^1D_2) & \end{pmatrix} \quad (4.79)$$

Da man auf diese Weise von den freien Ion-Termen ausgeht, müssen die Nichtdiagonalelemente proportional zu Δ werden, und außerdem muß ein anderer Kopplungsparameter α' als beim freien Ion (α) verwandt werden. Physikalisch beschreibt der zusätzliche Parameter α' gerade die Abschwächung der Spin-Bahn Kopplung bei zunehmender Ligandenwechselwirkung ("orbital quenching") .

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1 Das Zentrum KCl:Cu^+

5.1.1 Allgemeine Aussagen

Die Tieftemperatur-Messungen ($T < 50^\circ \text{ K}$) hatten in allen Felärrichtungen keinen nachweisbaren Effekt ergeben. Da der erwartete quadratische Starkeffekt temperaturunabhängig ist, kann aus diesen Messungen der wichtige Schluß gezogen werden, daß der Starkeffekt hier vernachlässigbar ist.

Die Temperaturunabhängigkeit der Oszillatorenstärke weist darauf hin, daß hier ein Off-Center Effekt gemäß Fall I. vorliegt. Mit dieser Annahme stimmt auch das Auftreten positiver und negativer Effekte überein, sowie die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärkenänderungen.

Die Bestimmung der off-center Lagen wird dadurch einfach, daß bei einem Feld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung kein Effekt auftritt. Daraus folgt, daß die Projektionen aller off-center Lagen auf die $\langle 100 \rangle$ -Richtung genau in zwei zum Zentrum der Gitterzelle symmetrischen Punkten zusammenfallen. Hieraus ergeben sich bei einer O_h Symmetrie des Gitters als einzige Möglichkeit die $\langle 111 \rangle$ off-center Lagen.

5.1.2 Die Umbesetzung

Die Berechnung der Umbesetzung für Feld in $\langle 110 \rangle$ -Richtung soll im Folgenden durchgeführt werden. In dieser Richtung werden die off-center Lagen in drei Gruppen mit unterschiedlichen Energien aufgespalten; nämlich die Gruppen :

$$\text{Gruppe 1} = \{ \langle 111 \rangle, (11\bar{1}) \}$$

$$\text{Gruppe 2} = \{ (1\bar{1}1), (\bar{1}11), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \}$$

$$\text{Gruppe 3} = \{ (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \}$$

Zur Abkürzung führt man noch einen Parameter ein, der das Verhältnis von potentieller und kinetischer Energie angibt,

$\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\mu F}{kT}$, wobei μ den Betrag des Dipolmomentes des Zentrums, F den Betrag der lokalen Feldstärke, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur bedeuten. Es ist dabei zu beachten, daß γ mit F noch zeitabhängig sein kann, d.h.

$\gamma = \gamma(t)$. Für die Besetzungszahlen der drei Gruppen erhält man :
 $N_1(F=0) = \frac{1}{4}N$; $N_2(F=0) = \frac{1}{2}N$; $N_3(F=0) = \frac{1}{4}N$ (5.2)
 Hierbei ist N die Zahl der Zentren.

Für ein konstantes Feld gilt :

$$\begin{aligned} N_1(F|t=\infty) &= \frac{\frac{1}{2}e^{\gamma}}{1+ch\gamma} N & \Delta N_1 &= \left(\frac{\frac{1}{2}e^{\gamma}}{1+ch\gamma} - \frac{1}{4} \right) N \\ N_2(F|t=\infty) &= \frac{1}{1+ch\gamma} N & \Delta N_2 &= \left(\frac{1}{1+ch\gamma} - \frac{1}{2} \right) N \\ N_3(F|t=\infty) &= \frac{\frac{1}{2}e^{-\gamma}}{1+ch\gamma} N & \Delta N_3 &= \left(\frac{\frac{1}{2}e^{-\gamma}}{1+ch\gamma} - \frac{1}{4} \right) N \end{aligned} \quad (5.3)$$

Nennt man die Übergangswahrscheinlichkeit eines Ions von Gruppe 1 nach Gruppe 2, w_{12} - mit entsprechenden Bezeichnungen für die anderen Übergangswahrscheinlichkeiten -, und setzt man dann weiter voraus : $w_{13} = w_{31} = 0$, so gelten wegen der Zentrenzahlerhaltung die folgenden Differentialgleichungen :

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -N_1 w_{12} + N_2 w_{21} \\ \frac{dN_2}{dt} &= -N_2 (w_{21} + w_{23}) + N_1 w_{12} + N_3 w_{32} \\ \frac{dN_3}{dt} &= -N_3 w_{32} + N_2 w_{23} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Mit dem Ansatz $N_i(F,t) = N_i(F=0) + \Delta N_i(1 - e^{-t/\tau})$ (5.5) ergeben sich daraus dann die Beziehungen :

$$w_{12} = 2e^{\gamma} w_{21}, \quad w_{32} = 2e^{\gamma} w_{23}, \quad w_{23} = \frac{3e^{\gamma} + 1}{3e^{\gamma} + 1} w_{21} \quad (5.6)$$

Und für die Relaxationszeit erhält man :

$$\frac{1}{\tau} = 2w_{21} \frac{(e^{-\gamma} + 1)(e^{\gamma} + e^{-\gamma})}{2(e^{\gamma} - 1)(e^{\gamma} - e^{-\gamma})} \approx 2w_{21} \frac{4 - 2\gamma + \gamma^2}{4 + \gamma} \approx 2w_{21} \left(1 + \frac{3}{4}\gamma + \frac{21}{48}\gamma^2 \right) \quad (5.7)$$

Die Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen bei zeitlich veränderlichen Feldern kann folgendermaßen hergeleitet werden :

Wird ein konstantes Feld nur im Zeitintervall $u \leq t \leq u + du$ eingeschaltet, so ist $N_i(F(u), u+du) = N_i(0) + \Delta N_i (1 - e^{-\frac{du}{\tau}})$

und zu einer noch späteren Zeit t mit $t - u \gg du$

$$N_i(F(u), t) = N_i(0) + \Delta N_i (1 - e^{-\frac{du}{\tau}}) e^{-\frac{t-u}{\tau}}$$

Mit Hilfe des Superpositionsprinzips erhält man daraus für zeitabhängige Felder

$$\begin{aligned} N_i(t) &= N_i(0) + \int_{-\infty}^t \Delta N_i(u) (1 - e^{-\frac{du}{\tau}}) e^{-\frac{t-u}{\tau}} du \\ &= N_i(0) + \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t \Delta N_i(u) e^{-\frac{t-u}{\tau}} du \end{aligned} \quad (5.8)$$

Da die Saiten der Gruppen 1 und 3 optisch äquivalent sind, d.h. durch Absorptionsmessungen nicht unterschieden werden können, genügt es, $N_2 = N - (N_1 + N_3)$ zu betrachten.

$$N_2(t) = \frac{N}{2} + \frac{N}{\tau} \int_{-\infty}^t \left(\frac{1}{1 + \chi(\gamma(u))} - \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{t-u}{\tau}} du$$

Die Entwicklung bis zu quadratischen Gliedern liefert :

$$N_2(t) = \frac{N}{2} + \frac{N}{\tau} \int_{-\infty}^t \left[-\frac{2}{8} \gamma^2(u) \right] e^{-\frac{t-u}{\tau}} du \quad (5.9)$$

Experimentell wurde ein Gleichfeld angelegt, dem ein Wechsel-feld überlagert war, d.h. $F = F_{\perp} + F_{\sim} \sin \omega t$. Dabei ist ω die Frequenz des angelegten Wechsel-feldes. Es folgt :

$$F^2 = F_{\perp}^2 + F_{\sim}^2 \sin^2 \omega t + 2 F_{\perp} F_{\sim} \sin \omega t$$

Der Lock-in war auf die Grundfrequenz des Wechsel-feldes ein-gestellt, so daß bei den nachgewiesenen Effekten nur der

Einfluß des Terms $2 F_{\perp} F_{\sim} \sin \omega t$ gemessen wurde. Führt

man noch einen optischen Parameter $p = a_2 - a_1$ ein, der die Differenz der Absorption in den entsprechenden Lagen bei festem Polarisationsvektor und fester Wellenlänge angibt, so

wird schließlich die gemessene Änderung der Absorptionskonstan-

$$\begin{aligned} \Delta K(t) &= -p \frac{N}{\tau} \int_{-\infty}^t \frac{1}{8} \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{k^2 T^2} F_{\perp} F_{\sim} \sin(\omega u) e^{-\frac{t-u}{\tau}} du \\ &= -\frac{N p \mu^2 F_{\perp} F_{\sim}}{6 k^2 T^2 \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \sin(\omega t - \varphi) \end{aligned} \quad (5.10)$$

mit
$$\varphi = \arctg (\omega \tau) \quad (5.11)$$

Die Änderung der Absorptionskonstanten ist also für große τ gegen das angelegte Feld phasenverschoben. Diese Phasenverschiebung wurde mit dem Verstärker gemessen. Außerdem ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Amplitude und der Phasenverschiebung φ von τ , der zur Überprüfung des Modells dient.

Für die Absorptionskonstante bei der gewählten Wellenlänge und Polarisationsrichtung gilt $K = \frac{N}{2} (a_1 + a_2)$, so daß

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\mu^2 F \bar{F}}{6 k^2 T^2 \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \cdot \frac{2(a_1 - a_2)}{a_1 + a_2} \quad \text{wird.} \quad (5.12)$$

Weiter unten berechnen wir für das Maximum der langwelligsten Bande (4,76 eV) und für senkrecht zum Feld stehenden Polarisationsvektor

$$\frac{2(a_1 - a_2)}{a_1 + a_2} = 1 \quad (5.13)$$

Wählt man nun eine Temperatur, für die $\varphi = 0$ ist, dann wird τ sehr klein und es gilt :

$$\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \approx 1 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta K}{K} \approx \frac{\mu^2 F \bar{F}}{6 k^2 T^2}$$

Aus den gemessenen Werten erhält man so ohne Berücksichtigung der Lorentzkorrektur $\mu = 1,73 \text{ eÅ}^*$, (e=Elementarladung) Setzt man näherungsweise für die Ladung des Ions e und für die Feldkorrektur $G = 2$ an, so ergibt sich für die Auslenkung des Ions etwa 0,87 Å. Im Bereich hoher Temperaturen, in dem die obige Näherung gilt, ist die Temperaturabhängigkeit des Effektes gegeben durch $\frac{\Delta K}{K} \sim \frac{1}{T^2}$, während im Bereich tiefer Temperaturen die Temperaturabhängigkeit im wesentlichen von τ bestimmt wird. Umgekehrt läßt sich also aus den mit der Temperatur ansteigenden Abschnitten der $K(T)$ -Kurven die Temperaturabhängigkeit von τ bestimmen.

*) Auf Grund eines Fehlers in der Auswertung weicht dieser Wert von dem in 20) angegebenen ab.

Zur Analyse verwendet man die Näherung aus Gleichung (5.7) .

Den Klammerausdruck kann man mit Hilfe von μ und einem mittleren Feld von $F = 50 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ für verschiedene Temperaturen berechnen und findet so, daß er sich im für uns interessanten Temperaturbereich nur um etwa 3% des Mittelwertes ändert. Er darf durch diesen Mittelwert ersetzt werden. Damit ist

$\frac{1}{\tau} = 1,87 w_{21}$. Nach Gleichung (4.54) gilt :

$$\ln w_{21} = \ln \frac{\omega_0}{2\pi} - \frac{H}{kT} \quad (5.14)$$

Dieser Zusammenhang ist in Fig.(21) dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, wenn man für die Parameter folgende

Werte wählt : $\omega_0 = 2\pi \nu_0$

$$H = 1760 \text{ k deg} ; \quad \nu_0 = 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \quad (5.15)$$

Die Größe der Potentialbarriere H rechtfertigt rückwirkend die klassische Behandlung der Umbesetzung.

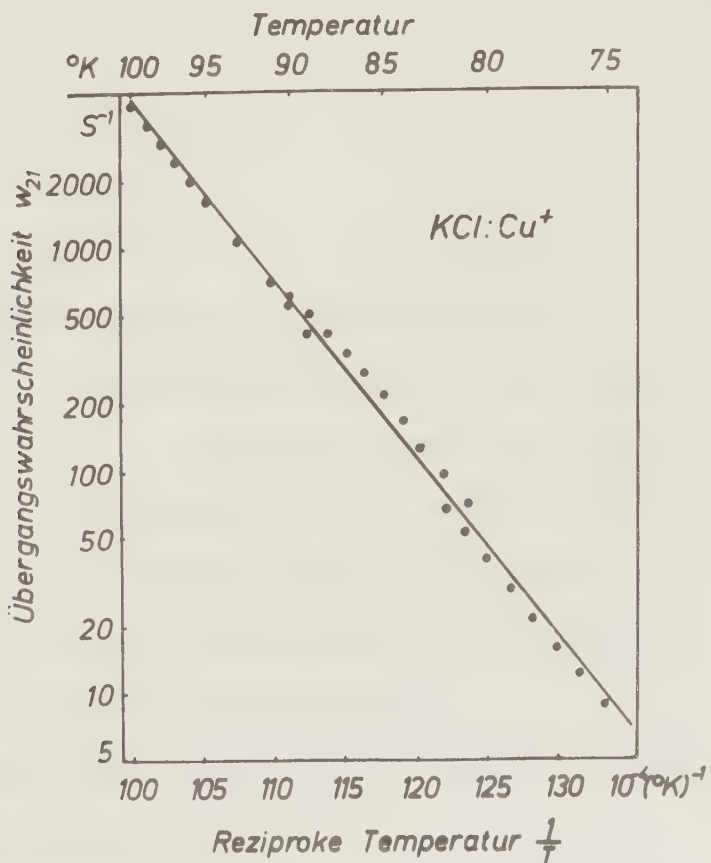


Fig.(21)

Die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit w_{21} .

Die Temperaturabhängigkeit des Effektes für alle Temperaturen wird damit :

$$\frac{\Delta K(T)}{K} \sim \frac{1}{T^2 \sqrt{1 + \frac{4}{3.5} \pi^2 \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \exp\left(\frac{2H}{kT}\right)}} \quad (5.16)$$

Als analytischer Ausdruck für $\varphi(T)$ ergibt sich :

$$\varphi(T) = \arctg \left(\frac{2\pi\omega}{1.87\omega_0} e^{\frac{H}{kT}} \right) \quad (5.17)$$

eine Funktion, die sich für kleine T dem Winkel von 90° und für große Temperaturen 0° asymptotisch nähert.

Die Funktionen $\Delta K(T)$ und $\varphi(T)$ wurden mit Hilfe einer elektronischen Tischrechenmaschine berechnet und gezeichnet.

Die Ergebnisse für die Parameterwerte (5.15) sind zusammen mit den Messungen in Fig.(4,5) dargestellt.

Der Wert für ν_0 ist allerdings nicht sehr genau, da gemäß (4.54) eine Änderung des Wertes von H um 2 - 3 % durch eine Änderung von ν_0 um einen Faktor 2 - 3 kompensiert werden kann.

5.1.3 Die elektronische Struktur

Entsprechend der Beschreibung von Fall I. des Off-Center Effektes müssen die Aufspaltungen der elektronischen Energieniveaus auf Grund einer Ligandenwechselwirkung von C_{3v} Symmetrie berechnet werden. In dieser Symmetriegruppe ist die Parität keine gute Quantenzahl und alle Übergänge der Art $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ und $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ sind erlaubt. Im Vergleich zu $d^{10} \rightarrow d^9$ ^{Übergängen} an on-center Systemen, erwartet man also hier eine sehr viel größere Oszillatorenstärke.

Zur Bestimmung der Symmetrie der beobachteten Banden berechnet man die Absorptionskonstante der Zentren in den einzelnen Lagen. Für einen $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ Übergang wird die Absorptionskonstante einfach

$$\alpha_i^1 = (\underline{L}_i \underline{P})^2 C_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, 8 \quad (5.18)$$

wobei l_i die Lage des Ions angibt und c_1 eine positive Konstante ist, die das Matrixelement der Radialanteile enthält. Für einen $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ Übergang erhält man gerade die Ergänzung

$$a_i^3 = [1 - (\underline{l}_i \underline{p})^2] c_3 \quad (5.19)$$

Bei einer Besetzungszahlenänderung wird die Änderung der Absorptionskonstanten

$$\Delta \alpha^1 = \sum_i \Delta N_i a_i^1 = c_1 \sum_i \Delta N_i (\underline{l}_i \underline{p})^2 \quad \text{bzw.} \quad (5.20)$$

$$\Delta \alpha^3 = c_3 \sum_i \Delta N_i [1 - (\underline{l}_i \underline{p})^2] = c_3 \sum_i \Delta N_i - c_3 \sum_i \Delta N_i (\underline{l}_i \underline{p})^2 = - \frac{c_3}{c_1} \Delta \alpha^1$$

Aus dem Vorzeichen von ΔK läßt sich so die Symmetrie der Übergänge bestimmen. Man erhält folgende Zuordnungen :

Bezeichnung der Bande	A	B	C	D
Energie im Maximum (eV)	4,76	5,28	6,14	6,43
Symmetrie der Zustände	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$

Für die A-Bande, die Lagenvektoren der Gruppen $l_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(111)$ und $l_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1\bar{1}1)$ und den Polarisationsvektor $\underline{p} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\bar{1}0)$ ergibt sich :

$$a_1^3 = (1-0) c_3 = c_3 ; \quad a_2^3 = (1-\frac{2}{3}) c_3 = \frac{1}{3} c_3$$

und damit
$$\frac{2(a_1 - a_2)}{a_1 + a_2} = 1 \quad (5.21)$$

wie in (5.13) bereits vorausgesetzt wurde.

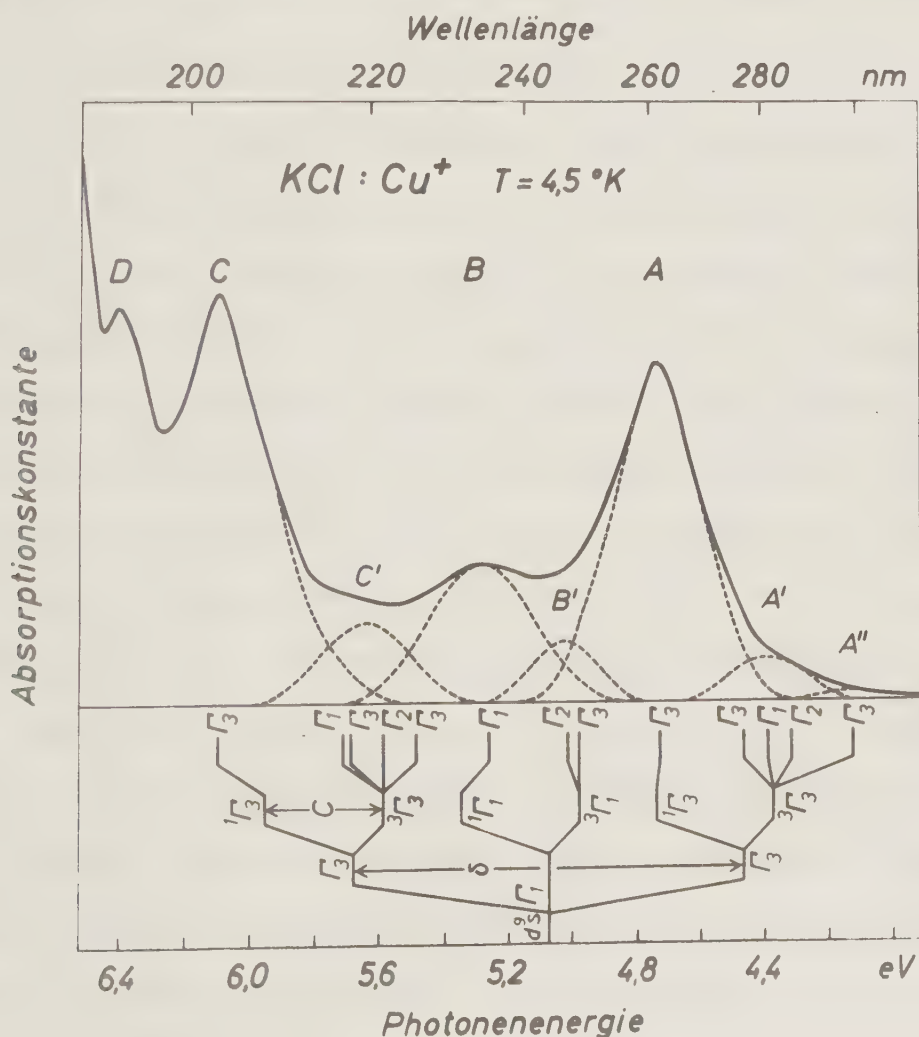
Die Verhältnisse $\frac{\Delta K_{\parallel}(\underline{p} \parallel \underline{E})}{\Delta K_{\perp}(\underline{p} \perp \underline{E})}$

sind in der folgenden Tabelle angegeben .

Feldrichtung	<100>		<110>		<111>	
Symmetrie	Γ_1	Γ_3	Γ_1	Γ_3	Γ_1	Γ_3
$\frac{\Delta K_{\parallel}}{\Delta K_{\perp}}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1}{-1}$	$\frac{-1}{1}$	$\frac{2}{-1}$	$\frac{-2}{1}$

Diese Werte werden durch die Messungen vollständig bestätigt.

Nachdem die Symmetrien der A,B,C,D-Banden auf diese Weise bestimmt sind, kann zu einer genaueren Analyse des Bandensystems noch die Auswertung der $\frac{4K}{K}(E)$ -Kurven herangezogen werden. Man erwartet dafür konstante Werte, solange der Übergang zu einem Zustand definierter Symmetrie erfolgt. In den experimentell ermittelten Kurven findet man dagegen fast keine konstanten Bereiche. Daraus folgt, daß den Hauptabsorptionen A,B,C,D noch schwächere Banden mit abweichender Symmetrie des angeregten Zustands überlagert sind. Eine Gaußkurvenanalyse der gemessenen Absorption ergibt drei zusätzliche Banden A', B', C', Fig.(22).



Sie können beispielsweise durch andere Zentren hervorgerufen werden. Dagegen spricht, daß die verwendeten Kristalle aus reinstem Material unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung von OH^- -Dotierungen gezogen wurden und daß die Absorptionsmessungen an verschiedenen ^{Kristallen} untereinander und auch mit denen anderer Autoren gut übereinstimmen ^{4, 5)}.

Ferner können diese Banden auch von weiteren Cu^+ -Zuständen herrühren. Speziell könnten sich bei Zuständen gemischter Symmetrie $\Gamma_4 + \Gamma_3$ die Absorptionsänderungen weitgehend kompensieren. Wir wollen jetzt versuchen, für die zusätzlichen Banden eine Zuordnung mit Hilfe des Termschemas anzugeben.

Die d^9s Konfiguration spaltet in C_{3v} dreifach auf gemäß $D_2^+ \rightarrow 2 \Gamma_3 + \Gamma_1$. Man kann erwarten, daß der Abstand der beiden Γ_3 -Niveaus größer ist als Δ im on-center Fall, besonders da auch die Entfernung zu den nächsten Nachbarn vom off-center Minimum aus geringer ist. Für die Austauschwechselwirkung nehmen wir wieder den Wert des freien Ions. Ferner wird berücksichtigt, daß aus den beiden entarteten Zuständen eines Γ_3 -Niveaus noch Linearkombinationen gebildet werden können, deren Bahndrehimpuls $+1$ bzw. -1 ist. Die Spin-Bahn Wechselwirkung muß daher mit in Betracht gezogen werden. Qualitativ erhält man so das abgebildete Termschema, Fig.(22). Bei der vorgeschlagenen Größe der Parameter können so alle Banden zugeordnet werden. Außerdem erscheint das Verhältnis der Oszillatorenstärken der aus den Singulettzuständen herrührenden Banden A, B, C zu denen aus den Triplettzuständen vernünftig, und die asymmetrische Lage der B-Bande zwischen der A- und der C-Bande kann durch die Wechselwirkung

mit dem benachbarten Γ_1 -Anteil der C' -Bande richtig erklärt werden. Ebenso ist plausibel, daß die A-Bande als Übergang zu einem zweifach entarteten Niveau etwa eine doppelt so große Oszillatorenstärke wie die einfache B-Bande aufweist.

5.1.4 Weitere Messungen

Um zu entscheiden, ob die Zentren auch im angeregten Zustand in ihrer off-center Lage bleiben, wurde versucht, durch Einstrahlen von polarisiertem Licht in die B-Bande eine unterschiedliche Besetzung der Lagen zu erreichen. Nach zweistündigem Einstrahlen bei 23° K konnte jedoch kein Unterschied der Absorption für zwei aufeinander senkrechte Polarisationsrichtungen nachgewiesen werden. Daher nehmen wir an, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von einer Lage in eine andere auch während der Relaxation im angeregten Zustand des Ions gering ist. Ein negatives Ergebnis hatte auch der Versuch, durch Anlegen eines hohen Gleichfeldes (130 kV/cm) bei 23° K für 36 Stunden $\approx 1,3 \cdot 10^5 \text{ s}$ eine Besetzungszahlenänderung hervorzurufen und direkt zu messen. Nach Gleichung (4.54) und (5.15) liegt die Relaxationszeit für diese Temperatur allerdings auch in der Größenordnung $\tau \approx 10^{24} \text{ s}$. Daraus folgt auch, daß der Versuch, an diesen Zentren bei tiefen Temperaturen einen elektrokalorischen Effekt zu messen, keinen Erfolg haben kann.

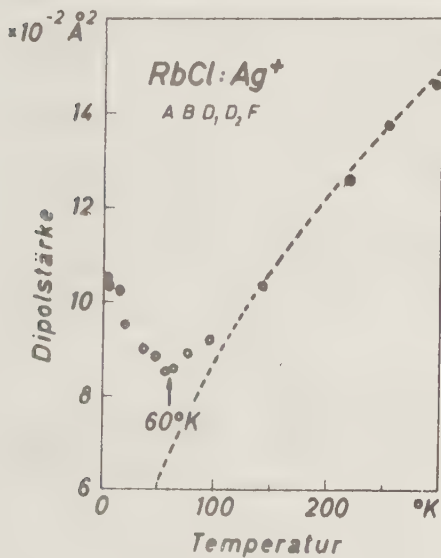
Im Gegensatz zu $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ wurde an $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ keine Infrarotabsorption unterhalb von 100 cm^{-1} gemessen. Siebert ²⁶⁾ fand bei 108 cm^{-1} lediglich eine unspezifische Absorption, die auch bei Dotierung mit Br^- -Ionen auftrat. Sie wurde daher als optische Aktivierung bestimmter Phononen durch die Störstellen gedeutet. Wir können jetzt feststellen, daß für ein

Ion in einer off-center Potentialmulde auch keine Infrarotabsorption zu erwarten ist.

5.2 Das Zentrum $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$

5.2.1 Aussagen über das Potential

Ein Vergleich zeigt, daß die von Fußgänger gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Oszillatorenstärken der Systeme $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$ und $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ ⁴⁾ gerade ein Verhalten zeigen, welches für Fall II. des Off-Center Effektes erwartet wird. Demgemäß nehmen wir an, daß in diesen Kristallen die Ag^+ -Ionen sich bei tiefen Temperaturen außerhalb des Zentrums der Gitterzelle befinden. Bei Erhöhung der Temperatur über T_c hinaus weist das Potential wieder ein Minimum im Zentrum der Gitterzelle auf. Im Temperaturbereich oberhalb von T_c erwartet man den Verlauf der Oszillatorenstärke proportional zu $\sqrt{T}$.



Dipolstärke (willkürliche Einheiten)



Fig.(23) Die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärken von $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ und $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$; nach Fußgänger ⁴⁾

Für RbCl:Ag^+ kann T_c zu $T_c = 120^\circ \text{ K}$ abgeschätzt werden. Für RbBr:Ag^+ ist sicher mit einem größeren Wert zu rechnen, eine entsprechende Anpassung an die Meßkurven kann aber nicht mehr durchgeführt werden, Fig.(23) . Während diese Messungen zeigen, daß sich beide Zentren analog verhalten, ist andererseits bekannt, daß RbCl:Ag^+ im Gegensatz zu RbBr:Ag^+ bei He-Temperatur sowohl eine Absorptionsbande im fernen Infrarot aufweist, als auch einen elektrokalischen Effekt ergibt, aus dem off-center Lagen in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen erschlossen werden ¹⁸⁾ . Wir nehmen daher an, daß die Potentialbarrieren bei RbBr:Ag^+ höher sind und zu längeren Relaxationszeiten führen. Aus der Temperaturabhängigkeit der vorliegenden Messungen folgt, daß die Relaxationszeit bei 20° K kleiner als $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ sein muß. Auf Grund der Meßergebnisse für Feld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung können ferner feste off-center Lagen in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ausgeschlossen werden (4.1.1) . Wenn dieses System überhaupt feste off-center Lagen besitzt, kämen dafür also nur noch die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in Frage. Das Ion befindet sich dann in einer Umgebung mit C_{2v} Symmetrie , in der folgende Dipolübergänge erlaubt sind : $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_4$. In der Tabelle finden sich die erwarteten $\Delta K/K$ Werte für solche off-center Lagen :

	Feldrichtung	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
Sym.d.ang. Zustands Γ_1	Polarisation 	2C	7/2C	4C
	⊥	- 1C	- 5/2C	- 2C
Γ_2		2C	- 5/2C	- 4C
	⊥	- 1C	7/2C	2C
Γ_4		- 4C	- 1C	0
	⊥	2C	- 1C	0

Dabei ist C gegeben durch $C = \left(\frac{\Delta E}{6kT} \right)^2$.

Die Werte der Tabelle stimmen im Vorzeichen und in einigen Verhältnissen der $\Delta K/K$ Werte mit den Messungen überein. Daher nehmen wir an, daß die elektronischen Terme wesentlich durch ein Ligandenfeld von C_{2v} -Symmetrie bestimmt werden. Mit den Bandenbezeichnungen von Fußgänger ⁴⁾ erhält man die Zuordnung :

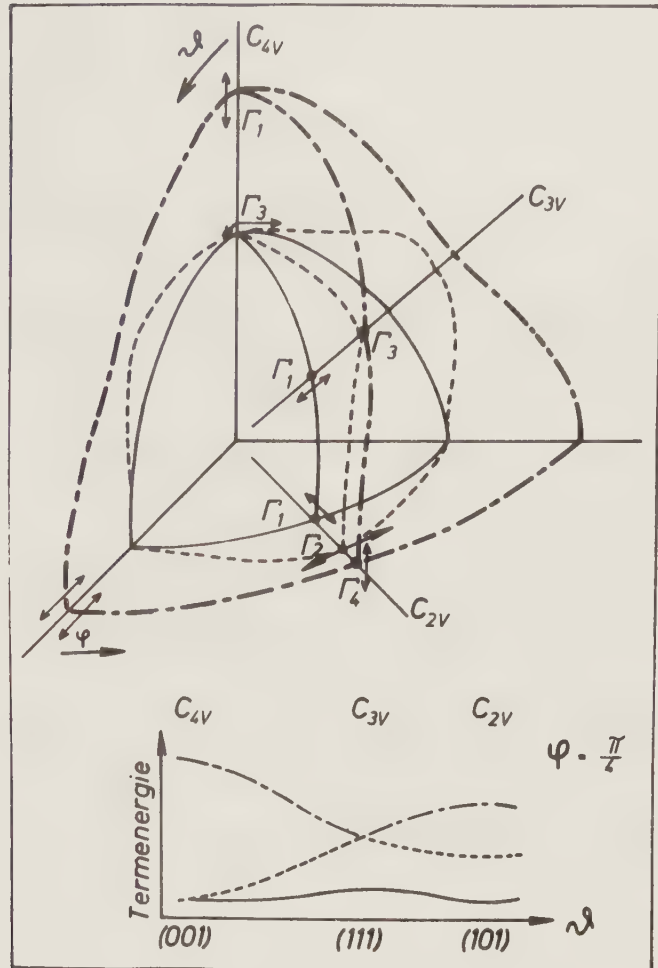
Bande	Energie im Max.	Übergang (in C_{2v})
A	5,115 eV	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$
D ₁	5,687 eV	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$
D ₂	5,564 eV	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$

Aus den quantitativen Abweichungen insbesondere für die A-Bande muß jedoch geschlossen werden, daß die Störionen sich nicht in festen off-center Lagen befinden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit kann man sich eher in Form der "Röhren" vorstellen, die in der Diskussion zu Fall II. des Off-Center Effektes beschrieben wurden. Danach ändern sich mit dem Ort des Ions die Symmetrie des Ligandenfeldes und damit die Termenergien und die Übergangswahrscheinlichkeiten. Zur Veranschaulichung ist in Fig.(24) dargestellt, wie ein Term aufspaltet, der sich wie Γ_5^+ transformiert, wenn $Q_- = 0$ ist. In der Abbildung sind für konstantes $|Q_-|$ die Termenergien als Radien in Abhängigkeit von λ und φ gezeichnet. Die Pfeile deuten die Polarisationsrichtung des Lichtes an, durch das die Zustände jeweils angeregt werden können.

Wir wollen annehmen, daß die Niveaus des vorliegenden Systems sich ähnlich verhalten wie die dargestellten. Eine Entwicklung

Fig.(24)

Aufspaltung eines Γ_5^+ Niveaus bei einer Auslenkung des Zentralions aus Zentrum der Gitterzelle.



gemäß (4.19) ist dann nicht mehr exakt möglich. Näherungsweise wollen wir jedoch die Terme in einer "Röhre" - etwa von (111) über (110) bis zu $(11\bar{1})$ - nach ihren Eigenschaften am Punkt (110) charakterisieren. Für das Γ_1 -Niveau ist diese Beschreibung auch an den $\langle 111 \rangle$ -Lagen noch richtig, während die beiden anderen dort miteinander entartet sind. Die Herleitungen der Abschnitte 4.3 und 4.4 sind dann anwendbar. Die so gewonnenen Ergebnisse für $\Delta K/K$ im Bandenmaximum werden in der folgenden Tabelle mit den Messungen verglichen. Die beste Übereinstimmung mit den Messungen erhält man, wenn

$$A^1 = 0 \quad \text{und} \quad A^3 = A^5 \quad \text{gesetzt wird.}$$

Für die A-Bande liefert dann nur die $\langle 111 \rangle$ -Messung um etwa 17% zu große Werte. Daraus kann auf eine erhöhte Aufent-

haltungswahrscheinlichkeit in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen geschlossen werden.

Feldrichtung		$\langle 100 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$	
Bande	Pol.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
A		$A^1 + 2A^3$	9,34	$A^1 + \frac{1}{2}A^3 + \frac{3}{2}A^5$	9,12	$A^1 + 2A^5$	11,4
	⊥	$A^1 - A^3$	-3,69	$A^1 + \frac{1}{2}A^3 - \frac{3}{2}A^5$	-4,34	$A^1 - A^5$	-6,08
D ₂		$A^1 + 2A^3$	5,30	$A^1 + \frac{1}{2}A^3 - \frac{3}{2}A^5$	-3,93	$A^1 - 2A^5$	-7,81
	⊥	$A^1 - A^3$	-2,74	$A^1 + \frac{1}{2}A^3 + \frac{3}{2}A^5$	7,20	$A^1 + A^5$	0,72
D ₁		$A^1 - 4A^3$	-13,6	$A^1 - A^3$	-4,82	A^1	0
	⊥	$A^1 + 2A^3$	5,25	$A^1 - A^3$	-4,82	A^1	0

Für die D-Banden weichen die Meßwerte teilweise bis zu einem Faktor 2 von den Erwartungen ab. Das ist wahrscheinlich auf die Entartung der Niveaus in den $\langle 111 \rangle$ -Lagen zurückzuführen. Nach Gleichung (4.44) bedeutet $A^1 = 0$, daß der mittlere Abstand des Störions vom Zentrum nicht verändert wird. Die Beziehung $A^3 = A^5$ ist zu vergleichen mit der Gleichung $2A^3 = A^5$, die für feste off-center Lagen in $\langle 110 \rangle$ gilt. In diesem Fall stimmen die beiden Tabellen überein.

Zusammenfassend kann man die Systeme RbBr:Ag^+ und RbCl:Ag^+ folgendermaßen beschreiben :

Beide haben bei tiefen Temperaturen absolute Minima des Potentials außerhalb des Zentrums der Gitterzelle. Im RbBr sind die Mulden so tief, daß die Störionen bei 4° K "eingefroren" sind

und daher kein elektrokalerischer Effekt gemessen wird ¹⁸⁾. Anhand der vorliegenden Messungen kann nicht entschieden werden, in welcher Richtung sich die absoluten Minima befinden. Bei 20° K dagegen ist die Übergangswahrscheinlichkeit so groß, daß durch das Feld Umbesetzungen verursacht werden. Im RbCl sind die Potentialmulden auch bei 1,4° K noch relativ flach. Das Ion kann daher nicht in einer bestimmten lokalisiert werden. Die Störstelle hat also im Mittel kein Dipolmoment. Trotzdem bewirkt das Feld Veränderungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, aus denen formal ein Dipolmoment abgeschätzt werden kann. Wir erhalten für RbBr:Ag⁺ bei 23° K den sehr klein erscheinenden Wert

$$\mu = 0,27 \text{ eÅ} \quad (\text{ohne Berücksichtigung der Feldkorrektur})$$

Diese Beschreibung steht auch in Einklang mit den Messungen von Kapphan und Lütty ¹⁸⁾. Ihre Meßkurven zeigen nämlich, daß für RbCl:Ag⁺ der theoretische Wert in der Sättigung des elektrokalerischen Effektes nicht erreicht wird. Aus der Abweichung erhält man mit einer groben Abschätzung für das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den <111> - zu den <110> -Lagen den Wert 8 : 3 .

5.2.2 Die elektronische Struktur

Zur Behandlung der elektronischen Struktur gehen wir von der C_{2v} Symmetrie des Ligandenfeldes aus. Die d⁹s Konfiguration spaltet dann auf in Terme, die sich wie die eindimensionalen Darstellungen $2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ in C_{2v} transformieren. Die vollständige Aufspaltung der fünf Zustände führt dazu, daß keine der neuen Wellenfunktionen noch einen von Null

verschiedenen Erwartungswert des Bahndrehimpulses hat.

Dementsprechend erwarten wir, daß die Spin-Bahn Wechselwirkung hier vernachlässigt werden kann. Die Absorptionskurve sollte also aus vier erlaubten und einer verbotenen Bande bestehen. Wenn man annimmt, daß ein $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ Übergang unter höherenergetischen Absorptionen verborgen ist, stimmt diese Beschreibung gut mit den Experimenten überein. Die temperaturabhängige B-Bande muß dann dem $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ Übergang zugeschrieben werden. Auch diese Zuordnung ist gut mit dem "Röhrenmodell" verträglich, denn bei Schwingungen des Ions parallel zur "Röhre"

(Γ_1 -Symmetrie) ändert sich das Potential kaum, d.h. der elektronische Γ_3 -Zustand wird wenig gestört. Bei Schwingungen senkrecht zur "Röhre" (Γ_2 -Symmetrie) ist die Potentialänderung dagegen groß, so daß dem elektronischen Γ_3 -Zustand Γ_1 -Anteil beigemischt wird. Dieses Γ_1 -Verhalten der B-Bande wird durch die Messungen bestätigt, Fig.(7). Außerdem ergibt die Absorptionsmessung eine F-Bande bei 5,92 eV, deren Symmetrie nicht mehr bestimmt wurde.

5.3 Das Zentrum $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$

5.3.1 Die Temperaturabhängigkeiten

In Fig.(25) sind die von Fußgänger gemessenen Werte der UV-Oszillatorenstärke von $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ zusammen mit einer nach (4.66) angepaßten Kurve wiedergegeben. Durch diese nur für hohe Temperaturen hergeleitete Beziehung kann die Temperaturabhängigkeit von 30° K bis 300° K ohne weitere Annahmen erklärt werden. Wie ebenfalls in Fig.(25) gezeigt wird, kann

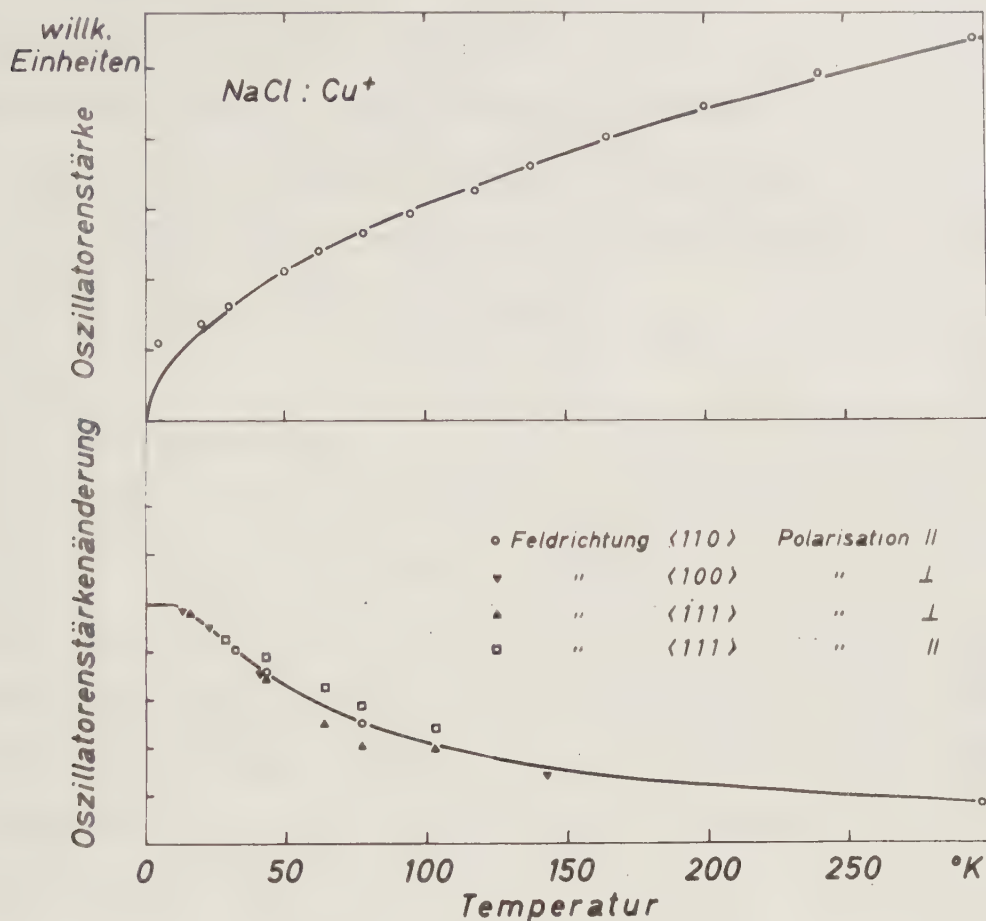


Fig.(25) Die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke, nach Fußgänger ⁴⁾, und der Oszillatorenstärkenänderungen.

auch die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärkenänderung durch das elektrische Feld befriedigend durch eine Funktion der Form (4.74) beschrieben werden. Für den Parameter E_0 erhält man den Wert $E_0 = 55 \text{ k deg}$, der ungefähr der Energie des ersten Anregungszustands der infrarotaktiven Schwingung entspricht ²⁷⁾

$$\hbar\omega(1+\frac{1}{2}) \approx 50 \text{ k deg}$$

Wir schließen daher, daß für NaCl:Cu^+ ein Off-Center Effekt gemäß Fall III. vorliegt.

Im Gegensatz zu den Systemen KCl:Cu^+ und RbBr:Ag^+ sind die

Absorptionsbanden von $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ asymmetrisch und keine Gaußkurven, und die $\Delta K(E)$ -Kurven enthalten deutliche Energieverschiebungen und Halbwertsbreitenänderungen. Es soll versucht werden, dieses Verhalten allein mit dem speziellen Fall des Off-Center Effektes zu erklären.

5.3.2 Die Bandenform

Nach (4.67) hat für $T = 0$ die potentielle Energie die Form

$$E_{\text{pot}}(Q_-) = \zeta |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{i,j} (Q_i^-)^2 (Q_j^-)^2$$

Daher ist auch für $T = 0$ schon mit einem verhältnismäßig großen Wert von $\langle Q_-^2 \rangle$ zu rechnen, so daß der Einfluß dieser Schwingungen auf die Energie des angeregten Zustands hier nicht mehr wie in (4.25) vernachlässigt werden kann, sondern statt dessen

$$E_b(Q) = E_b(0) + s Q_+ + r Q_-^2 \quad (5.22)$$

gesetzt werden muß, wobei aber $|r Q_-^2|$ im Mittel als klein gegen $|s Q_+|$ im Mittel angesehen werden kann.

Die δ -Funktion (4.26) nimmt damit die Form an :

$$\delta(E_b(Q) - E_a - E) = \delta(E_0 + s Q_+ + r Q_-^2 - E) \quad (5.23)$$

Bei der Integration über dQ_+ in (4.23) liefert die

$$\delta\text{-Funktion nun } Q_+ = \frac{E - E_0}{s} \left(1 - \frac{r Q_-^2}{E - E_0}\right),$$

und damit erhält man an Stelle von (4.27) bei Vernachlässigung von Gliedern mit r^2

$$f_{1 \rightarrow i}(E) = K_i \sqrt{\frac{a_+ \beta}{\pi}} \exp\left(-a_+ \beta \frac{(E - E_0)^2}{s^2}\right) \int dQ_- \exp\left(+2a_+ \beta r Q_-^2 \frac{E - E_0}{s}\right) A_0 |\chi^a(Q_-)|^2 |Q_-|^2 [1 \rightarrow i] \quad (5.24)$$

Die Entwicklung der Exponentialfunktion liefert bei Vernachlässigung der quadratischen und höheren Glieder

$$f_{1 \rightarrow i} \sim \int dQ_- \left[1 + 2a_+ \beta \frac{r}{s^2} Q_-^2 (E - E_0)\right] A_0 |\chi^a(Q_-)|^2 |Q_-|^2 [1 \rightarrow i]$$

so daß man schließlich statt (4.34)

$$f_{1 \rightarrow i}(E) = K_i \sqrt{\frac{a_+ \beta}{\pi}} \exp\left[-a_+ \beta \frac{(E-E_0)^2}{s^2}\right] \sum_k \langle Q_- \rangle_k \left(1 + 2a_+ \beta \frac{\tau(E-E_0)}{s^2} \frac{\langle Q_-^4 \rangle_k}{\langle Q_-^2 \rangle_k} B^k\right)$$

erhält. Dabei ist analog zu (4.31)

$$\int d|Q| R_k(|Q|) \cdot |Q|^4 = \langle Q^4 \rangle_k$$

gesetzt. Da^{der} hier zusätzlich auftretende Ausdruck

$$2a_+ \beta \frac{\tau(E-E_0)}{s^2} \frac{\langle Q_-^4 \rangle}{\langle Q_-^2 \rangle} B^k$$

ungerade in E ist, gilt für die Oszillatorenstärke auch in diesem Fall Gleichung (4.35).

Wenn kein Feld angelegt ist, hat bei Berücksichtigung von (4.33) die Bande die Form :

$$f_{1 \rightarrow i}(E) = K_i \sqrt{\frac{a_+ \beta}{\pi}} \exp\left[-a_+ \beta \frac{(E-E_0)^2}{s^2}\right] B^1 \langle Q^2 \rangle_1 \left[1 + 2a_+ \beta \frac{\tau}{s^2} \frac{\langle Q^4 \rangle}{\langle Q^2 \rangle} (E-E_0)\right] \quad (5.2)$$

Es liegt eine asymmetrische Bande vor, die ein Maximum für

$$E_{\text{Max}} = E_0 + \tau \frac{\langle Q^4 \rangle}{\langle Q^2 \rangle} \quad \text{hat.}$$

Das Maximum ergibt sich näherungsweise zu :

$$f_{1 \rightarrow i}(E_{\text{Max}}) = K_i \sqrt{\frac{a_+ \beta}{\pi}} B^1 \langle Q^2 \rangle_1 \left[1 + a_+ \beta \left(\frac{\tau}{s} \frac{\langle Q^4 \rangle}{\langle Q^2 \rangle}\right)^2\right]$$

Da $\frac{\langle Q^4 \rangle}{\langle Q^2 \rangle}$ in einem Potential vierter Ordnung monoton mit T wächst, folgt weiter eine Verschiebung des Maximums mit zunehmender Temperatur. Diese Verschiebung wird durch die Absorptionsmessungen Fig.(9) bestätigt.

5.3.3 Die $\Delta K(E)$ -Kurven

Mit der hier durchgeführten Erweiterung der Theorie wird aus

$$(4.42) \quad \Delta K(E) = B^1 A_F^1(E) - B^1 A_0^1(E) + B^3 A_F^3(E) + B^5 A_F^5(E) \quad (5.26)$$

mit der Abkürzung

$$A_F^k(E) = L K_i \sqrt{\frac{a_+ \beta}{\pi}} \exp\left[-a_+ \beta \frac{(E-E_0)^2}{s^2}\right] \langle Q^2 \rangle_k \left[1 + 2a_+ \beta \frac{\tau}{s^2} \frac{\langle Q^4 \rangle_k}{\langle Q^2 \rangle_k} (E-E_0)\right] \quad (5.27)$$

Die gemessenen $K(E)$ -Kurven sind also Überlagerungen von vier ähnlichen Kurven, die sich jedoch infolge der unterschiedlichen $\langle Q^2 \rangle_k|_F$ und $\langle Q^4 \rangle_k|_F$

in ihrer Höhe wie auch in der Lage der Maxima unterscheiden können. Die B^k -Werte für Anregungszustände der Symmetrien Γ_3 und Γ_5 sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Symmetrie des angeregten Zustands												
Γ_3						Γ_5						
Feldrichtung												
$\langle 100 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$		$\langle 100 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$		
Polarisationsrichtung												
		$\perp$		$\perp$		$\perp$		$\perp$		$\perp$		$\perp$
B^1	1	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	1	2	2	2	2	2	2
B^3	1	-1	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	0	0	-2	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0
B^5	0	0	$\frac{3}{8}$	$\frac{9}{8}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	2	-1

Mit Hilfe der B^k -Werte aus der Tabelle können aus den sechs verschiedenen, bei einer Temperatur gemessenen $\Delta K(E)$ -Kurven die $A^k(E)$ analysiert und auf ihre Konsistenz überprüft werden. Zum Beispiel werden aus den beiden Messungen in <100>-Richtung $A^1(E)$ und $A^3(E)$, aus den <111> Messungen $A^1(E)$ und $A^5(E)$ bestimmt. Die beiden so gewonnenen $A^1(E)$ -Kurven stimmen sehr gut überein. Die $A^k(E)$ -Kurven für die D-Bande sind in Fig.(26,27,28) für verschiedene Temperaturen dargestellt. In Fig.(29) werden die experimentellen $\Delta K(E)$ -Kurven für die <110>-Richtung mit den gemäß der B^k addierten $A^k(E)$ -Kurven für diese Richtung verglichen. Die Übereinstimmung ist hervorragend, wenn man bedenkt, daß für diesen Vergleich

Messungen an drei verschiedenen Kristallen benötigt werden, und zum Teil kleine Differenzen großer Zahlen angegeben sind.

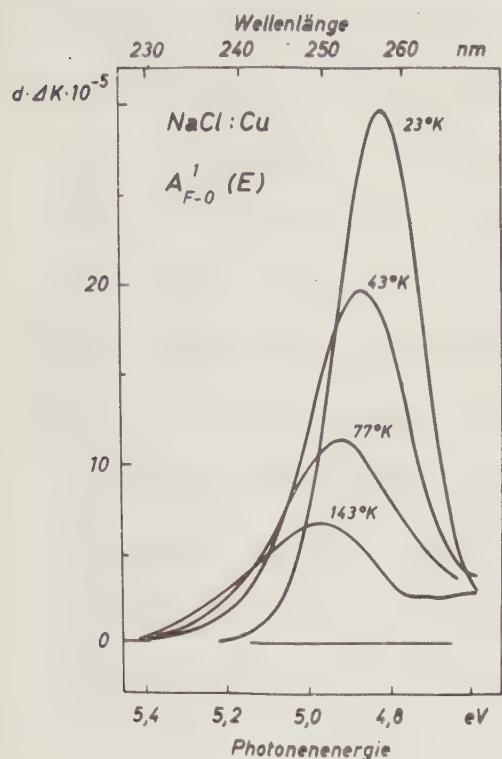
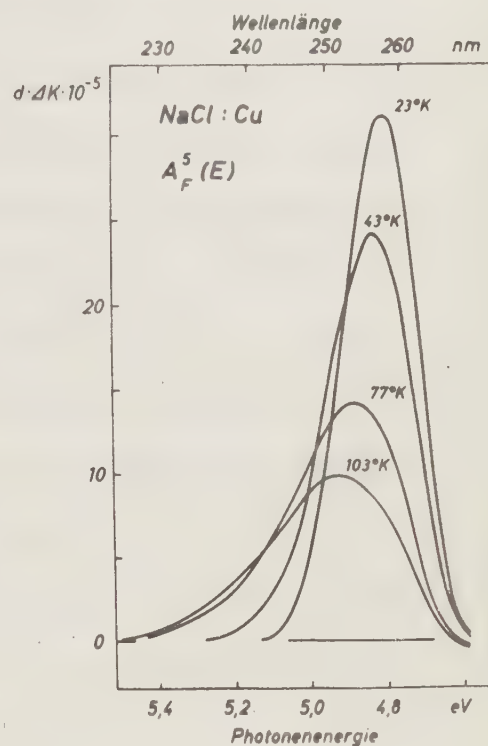


Fig. (26)

Fig. (27)



Die $A_F(E)$ -
Kurven

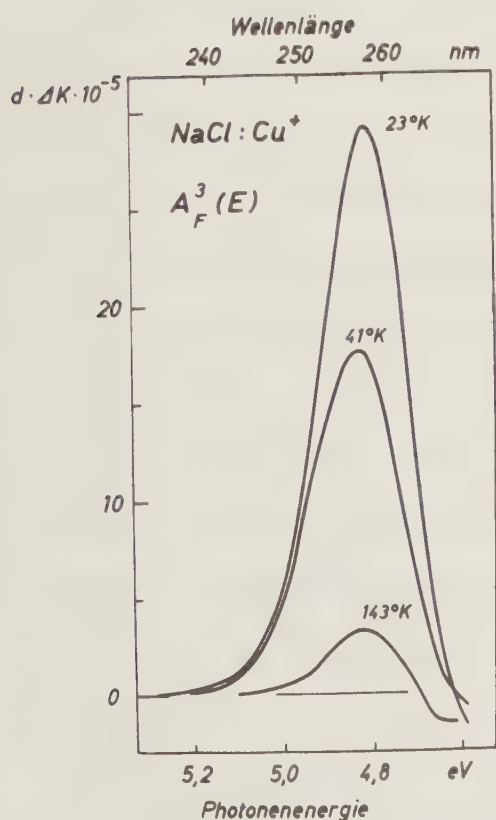
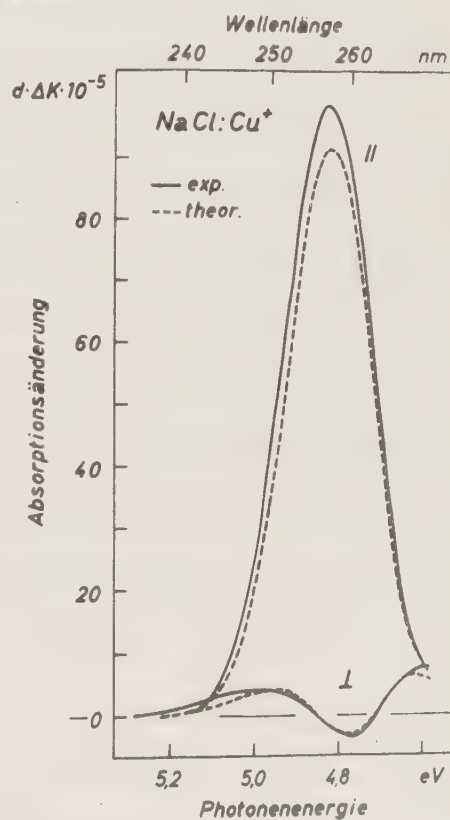


Fig. (28)

Fig. (29)

Vergleich der gemessenen Absorptionsänderungen mit den aus den $A_F(E)$ berechneten für Feldrichtung $\langle 110 \rangle$ und 23° K .



Die hier durchgeführte theoretische Betrachtung gestattet es also, den vollständigen Verlauf der gemessenen $\Delta K(E)$ -Kurven zu erklären. Da aus den ermittelten $A^k(E)$ und deren Temperaturabhängigkeit $\langle Q^2 \rangle_{k|F}$ und $\langle Q^4 \rangle_{k|F}$ bestimmt werden können, enthalten die hier vorliegenden Messungen noch weitgehende Informationen über den Q_- -Oszillator. An Stelle von Modellrechnungen zur Bestimmung von $\langle Q^2 \rangle_k$ und $\langle Q^4 \rangle_k$ soll hier aber nur noch eine pauschale Diskussion dieser Größen durchgeführt werden. Im Einklang mit der anfangs gezeigten Temperaturabhängigkeit des Effektes, Fig.(25), nehmen alle $A^k(E)$ -Kurven mit wachsender Temperatur ab. Diese Verringerung ist bei den einzelnen Kurven allerdings sehr unterschiedlich und zwar bei A^3 viel stärker als bei A^1 und A^5 . Anschaulich bedeutet das, daß es mit zunehmender Temperatur (bei größeren Q_- -Amplituden) immer schwieriger wird, das Störion durch das Feld noch weiter in Richtung auf einen nächsten Nachbarn hin auszulenken (Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit Γ_3 -Symmetrie). Dagegen bleibt es verhältnismäßig leicht, eine Auslenkung zwischen die benachbarten Ionen zu erreichen (Γ_5 -Symmetrie). Außerdem fällt auf, daß sich die Maxima von $A^1(E)$ und $A^5(E)$ mit zunehmender Temperatur erheblich zu höheren Energien verschieben, das von $A^3(E)$ dagegen liegen bleibt. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß A^3 nur von einer Veränderung der untersten Zustände, A^1 und A^5 dagegen auch von höheren Zuständen abhängen. Dann ist nämlich

$$\frac{\langle Q^4 \rangle_3}{\langle Q^2 \rangle_3}(T) = \text{const.}$$

und die Abnahme von A^3 mit zunehmender Temperatur beruht auf der Verringerung der Besetzungsunterschiede der beteiligten Niveaus.

Aus der guten Übereinstimmung der hier angegebenen Deutung mit den Meßergebnissen kann geschlossen werden, daß auch bei diesem Zentrum der quadratische Starkeffekt vernachlässigbar gegen die Veränderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist.

5.3.4 Die elektronische Struktur

Durch die vorliegenden Messungen konnte erstmals nachgewiesen werden, daß das Bandensystem tatsächlich aus drei Banden besteht. Wir weichen daher von den Bezeichnungen von Fußgänger⁴⁾ ab und benennen die Banden in Analogie zu denen von KCl:Ag^+ :

Bande	Maximumsenergie	Übergangssymmetrie
A	4,38 eV	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3, \Gamma_5$
B	4,56 eV	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$
D	4,80 eV	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$

In der älteren Bezeichnung waren die A- und B-Bande nicht getrennt, und daher die D-Bande mit B bezeichnet worden. Nach der allgemeinen Beschreibung des Off-Center Effektes müssen die Anregungszustände nach Darstellungen von O_h klassifiziert werden. Wegen des großen gegenseitigen Überlapps wird jedoch für die A- und B-Bande nicht die vollständige Analyse der $\Delta K(E)$ -Kurven durchgeführt. Die angegebenen Symmetriezuordnungen erhält man aus den Meßwerten in den Bandenmaxima mit Hilfe der B^k -Werte, wenn man annimmt, daß die A^k für tiefe Temperaturen etwa gleich sind. Diese Beschreibung der Banden stimmt also vollständig mit der allgemeinen Diskussion 4.6 überein.

5. Zusammenfassung

Die UV-Spektren von $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$ und $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ werden untersucht. Wir messen die Absorptionsänderungen bei Anlegen eines elektrischen Feldes für verschiedene Feld- und Polarisationsrichtungen. Die Temperaturabhängigkeiten der Effekte geben wesentlichen Aufschluß über den Einfluß des Feldes, das vor allem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Störionen in der Gitterzelle verändert. Wir leiten eine allgemeine Beschreibung des Off-Center Effektes her und können zeigen, daß die untersuchten Zentren drei verschiedenen Fällen dieses Effektes entsprechen. Damit werden auch die unterschiedlichen Absorptionsspektren der drei Zentren und die verschiedenartige Abhängigkeit der Oszillatorenstärken von der Temperatur erklärt. Für die Absorptionsbanden geben wir eine Zuordnung an, die in allen Punkten gut mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Für $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ kann auch die von einer Gaußkurve abweichende Bandenform und die Verschiebung des Maximums mit der Temperatur durch den Off-Center Effekt begründet werden.

Herrn Professor Dr. W. Martienssen möchte ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit danken. Für wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen sowie hilfreiche Unterstützung bei den Experimenten bin ich vor allem Herrn Professor Dr. W. Gebhardt und den Herren Dr. H. Schmidtke, Dr. R. J. Quickley, Dr. K. Fußgänger, Dr. K. H. Timmesfeld, K.H. Maier, V. Gerhardt, W. Dultz und C. Uihlein sehr zu Dank verpflichtet. Mein besonderer Dank gilt allen Angestellten des Physikalischen Instituts, die mit ihrer steten Hilfsbereitschaft wesentlich zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben. Dem Frankfurter Kristallverein danke ich für die Herstellung der Kristalle und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung der Meßgeräte.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs für Festkörperspektroskopie Frankfurt/Darmstadt angefertigt.

Literaturverzeichnis

- 1) F. Seitz Rev.Mod.Phys. 23, 328 (1951)
- 2) R. S. Knox Proc.Int.Conf.Latt.Def. 1962 Jour.Phys.Soc.
Japan 18 Suppl. II, 268 (1963)
- 3) R. Onaka, S. Yano, Y. Kondo Science of Light 15, 25 (1964)
- 4) K. Fußgänger Dissertation, Frankfurt (1967)
- 5) E. Krätzig, T. Timusk, W. Martienssen phys.stat.sol. 2, 411, (1966)
- 6) R. Sittig Diplomarbeit, Frankfurt (1967)
- 7) R. Hübner Z.Physik 222, 380, (1969)
- 8) E. O. Kane Phys.Rev. 131, 79 (1963)
T. N. Morgan Phys.Rev. 139, A 343 (1965)
B. J. Halperin, M. Lax Phys.Rev. 148, 722 (1966)
- 9) Y. Toyozawa, M. Inoue Jour.Phys.Soc.Japan 21, 1663 (1966)
- 10) C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter Phys.Rev.
137, A 583 (1965)
- 11) G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz
Properties of the Thirty-Two Point Groups
M.I.T. Press, Cambridge Mass. (1963)
- 12) C. Uihlein Diplomarbeit, Frankfurt (1970)
- 13) M. Lax Jour.Chem.Phys. 20, 1752 (1952)
- 14) G. D. Mahan Phys.Rev. 153, 983 (1967)
- 15) S. Flügge Lehrbuch der Theoretischen Physik
Springer Verlag (1961), Bd. III, S. 58
- 16) W. Gebhardt, E. Mohler phys.stat.sol. 14, 149 und 15, 255 (1966)
- 17) N.E. Byer, H. S. Sack Phys.Rev.Lett. 17, 72 (1966)
A. Lakatos, H. S. Sack Sol.State Com. 4, 315 (1966)
J. P. Harrison, P. F. Peressini, R. O. Fohl Phys.Rev. 171, 1037
(1968)
- 18) S. Kapphan, F. Lüty Sol.State Com. 6, 907 (1968)
- 19) H. Wegerle Dissertation, Frankfurt (1970)

- 20) R. Sittig phys.stat. sol. 34, K 189 (1969)
- 21) R. J. Quickley Dissertation, University of California
Riverside (1968)
- 22) R. D. Wilson, R. D. Hatcher, G. J. Dienes, R. Smoluchowski
Phys.Rev. 161, 888 (1967) und 184, 844 (1969)
- 23) N. Kristoffel, G. Zavt Localized Excitations in Solids
Ed. Wallis , Plenum Press, New York (1968), S. 132
- 24) M. Born, K. Huang Dynamical Theory of Crystal Lattices
Oxford, Clarendon Press (1956)
- 25) . Miyake, S. Hishino, T. Takenaka Jour.Phys.Soc. Japan 7
19 (1952) und Rev.Mod.Phys. 30, 172 (1958)
- 26) . Macke Thermodynamik und Statistik, Akad. Verlags-
gesellschaft, Leipzig (1962), S. 260
- 27) F. Siebert Diplomarbeit, Freiburg (1967)
- 28) R. Weber, P. Nette Phys.Lett. 20, 493 (1966)

Lebenslauf

Am 1. Juni 1940 wurde ich in Hamburg geboren als drittes Kind des Bauingenieurs Karl Sittig und seiner Frau Elisabeth, geborene Verges.

Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule in Groß-Himstedt. In den folgenden Jahren war ich bis zur Ablegung der Reifeprüfung im Februar 1960 Schüler am Humboldtgynasium in Hannover.

Anschließend leistete ich von April 1960 bis Dezember 1961 meine Wehrpflichtzeit und eine dreimonatige Pflichtwehrübung bei der Bundeswehr ab.

Im Januar 1962 begann ich an der Technischen Hochschule Hannover mit dem Physikstudium und legte dort im Oktober 1964 die Diplom-Physiker Vorprüfung ab. Danach setzte ich das Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt fort. Im Physikalischen Institut fertigte ich eine Diplomarbeit an und erhielt im Februar 1967 das Diplom. Im Anschluß daran begann ich daselbst, an meiner Dissertation zu arbeiten.

Während meines Studiums habe ich an Lehrveranstaltungen der folgenden Damen und Herren Professoren und Doktoren teilgenommen :

Bartels, Barth, Bertram, Bilz, Dänzer, Ebert, Epheser, Fischer, Freundlich, Fulde, Gebhardt, Greiner, Hinzpeter, Hoeltje, Hunger, Juilfs, Junghanns, Köthe, Larenz, Lingenberg, Martienssen, Moufang, Mrowka, Müser, Oberschelp, Quade, Queisser, Schopper, Schottlaender, Sievers, Spiller, Steudel, Süßmann, Tietz, von Meyeren, Wilde .

